

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Analítica



TESIS DOCTORAL

**Aplicaciones de las técnicas de espectrometría de masas al
estudio elemental e isotópico de lantánidos como trazadores
naturales de procesos contaminantes**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Carolina Hernández González

Director

Alberto José Quejido Cabezas

Madrid, 2018

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA



**APLICACIONES DE LAS TÉCNICAS DE ESPECTROMETRÍA
DE MASAS AL ESTUDIO ELEMENTAL E ISOTÓPICO
DE LANTÁNIDOS COMO TRAZADORES NATURALES
DE PROCESOS CONTAMINANTES**

TESIS DOCTORAL

CAROLINA HERNÁNDEZ GONZÁLEZ

Madrid, 2008

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA



APLICACIONES DE LAS TÉCNICAS DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS AL ESTUDIO ELEMENTAL E ISOTÓPICO DE LANTÁNIDOS COMO TRAZADORES NATURALES DE PROCESOS CONTAMINANTES

Memoria presentada por CAROLINA HERNÁNDEZ GONZÁLEZ
para optar al grado de DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS

Director: Dr. Alberto José Quejido Cabezas

Madrid, 2008





Dr. ALBERTO JOSÉ QUEJIDO CABEZAS, Investigador Titular de OPIs y Jefe de la División de Química, perteneciente al Departamento de Tecnología, del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)

CERTIFICA:

Que el presente trabajo de investigación titulado

“APLICACIONES DE LAS TÉCNICAS DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS AL ESTUDIO ELEMENTAL E ISOTÓPICO DE LANTÁNIDOS COMO TRAZADORES NATURALES DE PROCESOS CONTAMINANTES”

constituye la Memoria que presenta la Lcda. Carolina Hernández González para optar al grado de **Doctora en Ciencias Químicas**, y que ha sido realizado bajo mi dirección en el Laboratorio de Espectrometría de Masas y Plasma-Masas de la División de Química del CIEMAT.

Madrid, 26 de junio de 2008

Fdo: Dr. Alberto José Quejido Cabezas

*A mi madre, a mis hermanas,
al pequeño Sergio
y a la memoria de mi padre*

AGRADECIMIENTOS

El trabajo descrito en la presente Memoria ha sido realizado en el *Laboratorio de Espectrometría de Masas y Plasma-Masas*, perteneciente a la *Unidad de Espectrometría de Masas y Aplicaciones Geoquímicas*, de la *División de Química, Departamento de Tecnología*, del *Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas* (CIEMAT). Ha sido realizado bajo la dirección del Dr. Alberto J. Quejido, a quien quiero expresar mi agradecimiento por la confianza depositada en mí para la realización de este trabajo.

La metodología analítica desarrollada ha sido aplicada a muestras procedentes de diversos escenarios de interés medioambiental. A los Dres. Paloma Gómez y Luís Pérez del Villar, del CIEMAT, les agradezco el haber podido disponer de las muestras de aguas subterráneas procedentes del entorno de mina Ratones (Cáceres), y las interesantísimas muestras geológicas de los reactores nucleares naturales de Gabón, respectivamente. Al Dr. José Alfonso Gómez, del CSIC, las muestras de suelos de cultivo de la provincia de Córdoba. Asimismo me gustaría agradecer a la Dra. Rocío Millán el haber podido colaborar en el Proyecto RETAMA, "*Recuperación de Terrenos Afectados por Mercurio Ambiental*" (CIEMAT-UAM, 2002-2005, referencia REN2002-04229-C02-02/TECNO).

A Marta le tengo que agradecer tantas cosas que no sabría muy bien por dónde empezar. Su amistad, sus ánimos y su constante apoyo han sido de vital importancia pero, sin duda, sin su "*empujón*" final y su ayuda, esta tesis no habría salido adelante.

A Lola le agradezco su interés, su ayuda y sus sabios consejos. A Isabel, Ana y Óscar, los buenos momentos de relax y risas, y les deseo mucha suerte en sus respectivas tesis... A Fany, toda la ayuda que me ha prestado desde que aterrizó en el CIEMAT. A Antonio, su inagotable sentido del humor y su experiencia con el ICP-MS. A mis queridas Mar, Amor, Marisa y a las dos Rosas, todo el cariño que me han demostrado en estos años...

Al resto de personas que forman parte de la División de Química y a todas las que han contribuido de alguna manera a la realización de este trabajo quisiera agradecerles de corazón su interés, apoyo y ayuda.

A Inma, Ana y Pilar, mis nuevas compañeras del Laboratorio de Bioeliminación, así como a Teresa, Raúl y demás integrantes del Servicio de Dosimetría del CIEMAT, les quiero agradecer no sólo lo bien que me han acogido, sino también su paciencia conmigo en estos últimos meses...

Me gustaría también agradecer al CIEMAT la concesión de una beca predoctoral FPI, un contrato de asistencia técnica y un contrato de titulado superior de investigación, así como el apoyo económico prestado para la realización de este trabajo y para la asistencia a cursos, congresos y seminarios.

Por último querría agradecer especialmente a mi madre, a mis hermanas, al "*cuñado*" Miguel, a "*las maris*" Cristina, Mónica y Patricia, a mis queridas "*pedorras*" de Penzberg, a Beatriz, compañera de fatigas, penas y frustraciones, y a toda mi gente, sus ánimos y sus esfuerzos por tratar de entender en qué trabajo... Y a mi padre toda la fuerza que me manda desde el cielo.

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS	v
LISTADO DE FIGURAS Y TABLAS	vii
PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS	1
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	7
1.1 LOS LANTÁNIDOS COMO TRAZADORES NATURALES DE PROCESOS CONTAMINANTES	9
1.1.1. Geoquímica y química analítica de las Tierras Raras	10
1.1.1.1. Estado natural y presencia en la naturaleza	10
1.1.1.2. Principales aplicaciones de las REEs	16
1.1.1.3. Técnicas instrumentales empleadas en el análisis de REEs	17
1.1.2. Las zonas mineralizadas en uranio como análogos naturales	21
1.1.3. Los reactores nucleares naturales de Oklo (Gabón)	23
1.1.3.1. REEs como productos de fisión	26
1.1.3.2. Mecanismos de transporte y retención en el área de Oklo	27
1.2. LAS TÉCNICAS DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS	28
1.2.1. Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo .	30
1.2.1.1. Fundamento de la técnica	30
1.2.1.2. Partes básicas del instrumento	31
1.2.1.3. Aplicaciones más relevantes	39
1.2.2. Espectrometría de Masas de Ionización Térmica	40
1.2.2.1. Fundamento de la técnica	40
1.2.2.2. Partes básicas del instrumento	41
1.2.2.3. Aplicaciones más relevantes	45
1.2.3. Interferencias en Espectrometría de Masas	46
1.2.3.1. Interferencias espectroscópicas	46
1.2.3.2. Interferencias no espectroscópicas	54
1.2.4. Fraccionamiento isotópico en Espectrometría de Masas	56
1.2.4.1. Fraccionamiento isotópico en ICP-MS	56
1.2.4.2. Fraccionamiento isotópico en TIMS	57
1.2.4.3. Corrección del fraccionamiento isotópico	57
1.3. LA TÉCNICA DE DILUCIÓN ISOTÓPICA	59
1.3.1. Principales ecuaciones en IDMS	60
1.3.2. Preparación de la muestra para el análisis	63
1.3.3. Ventajas y desventajas de IDMS	66
1.3.4. Fuentes de error en IDMS	67
1.3.5. IDMS como método primario de medida	68

1.3.6. Trazabilidad en IDMS	70
1.4. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN ESPECTROMETRÍA DE MASAS	72
1.4.1. Expresión de la incertidumbre	74
1.4.2. Etapas de la estimación de la incertidumbre	75
1.4.3. Desarrollo del método de Kragten para el cálculo de incertidumbres	79
1.5. APLICACIÓN DE LAS TÉCNICAS DE ANÁLISIS MULTIVARIANTE AL TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE DATOS MEDIOAMBIENTALES	80
1.5.1. Introducción a la estadística multivariante	82
1.5.2. Análisis de conglomerados o análisis cluster	85
CAPÍTULO 2. INSTRUMENTACIÓN, MATERIALES Y REACTIVOS	89
2.1. INSTRUMENTACIÓN	91
2.1.1. Espectrómetro de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS)	91
2.1.2. Espectrómetro de Masas de Ionización Térmica (TIMS)	92
2.1.3. Instrumentación auxiliar	94
2.2. MATERIALES	97
2.3. REACTIVOS	99
CAPÍTULO 3. ANÁLISIS ELEMENTAL DE LANTÁNIDOS MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON FUENTE DE PLASMA DE ACOMPLAMIENTO INDUCTIVO	101
3.1. ANÁLISIS DE AGUAS SUBTERRÁNEAS	104
3.1.1. Estudio del emplazamiento, descripción y caracterización de las muestras.	106
3.1.2. Desarrollo de un procedimiento de preconcentración y separación	110
3.1.2.1. Optimización del procedimiento cromatográfico	111
3.1.2.2. Efectos de matriz	113
3.1.3. Optimización de los parámetros instrumentales del ICP-MS	115
3.1.3.1. Figuras de mérito	116
3.1.4. Validación del método analítico	119
3.1.5. Aplicación del procedimiento de preconcentración a las muestras de aguas subterráneas de Mina Ratones	121
3.2. ANÁLISIS DE MATERIALES GEOLÓGICOS	124
3.2.1. Estudio del emplazamiento, descripción y caracterización de las muestras.	127
3.2.2. Desarrollo de un procedimiento de separación de las REEs de los elementos mayoritarios de la matriz	132
3.2.2.1. Optimización del procedimiento cromatográfico	132
3.2.2.2. Interpretación de los resultados obtenidos	134
3.2.3. Desarrollo de un procedimiento de separación de bario y REEs	140

3.2.3.1. Optimización del procedimiento cromatográfico	140
3.2.3.2. Interpretación de los resultados obtenidos	140
3.2.4. Validación del método analítico	143
3.2.5. Aplicación de los procedimientos de separación cromatográfica a las muestras del reactor nuclear natural de Bangombé	144
3.3. ESTUDIO DE LA DISTRIBUCIÓN DE REEs EN SUELOS DE CULTIVO MEDIANTE LA APLICACIÓN DE UN PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL	150
3.3.1. Descripción y caracterización de las muestras	151
3.3.2. Etapas del procedimiento de extracción secuencial	153
3.3.3. Análisis de REEs y otros elementos en los extractos obtenidos	155
3.3.4. Tratamiento estadístico de los resultados	159
 CAPÍTULO 4. ANÁLISIS ISOTÓPICO DE LANTÁNIDOS MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE IONIZACIÓN TÉRMICA	 171
4.1. DESARROLLO DE UN PROGRAMA INFORMÁTICO DE CONTROL Y ADQUISICIÓN DE DATOS PARA LA MEDIDA DE RELACIONES ISOTÓPICAS POR TIMS	174
4.2. ESTUDIO DE LA IONIZACIÓN TÉRMICA DE LAS REEs	178
4.2.1. Optimización del análisis isotópico de Gadolinio	179
4.2.1.1. Condiciones para el depósito de la muestra en el filamento	179
4.2.1.2. Patrón de calentamiento	181
4.2.1.3. Cálculo del factor de discriminación	183
4.2.2. Aplicación del procedimiento a otras REEs	186
4.2.2.1. Análisis isotópico de Europio	186
4.2.2.2. Análisis isotópico de Cerio	188
4.2.2.3. Análisis isotópico de Erblio	189
4.3. PREPARACIÓN Y CALIBRACIÓN DE TRAZADORES ISOTÓPICOS	191
4.3.1. Preparación del trazador de ^{151}Eu	192
4.3.1.1. Preparación de la disolución de trazador	192
4.3.1.2. Medida de las relaciones isotópicas	192
4.3.1.3. Cálculo de la concentración mediante ID-inversa	193
4.3.2. Preparación del trazador de ^{142}Ce	197
4.3.2.1. Preparación de la disolución de trazador	197
4.3.2.2. Medida de las relaciones isotópicas	197
4.3.2.3. Cálculo de la concentración mediante ID-inversa	199
4.4. APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE DILUCIÓN ISOTÓPICA A LA URANINITA DE OKLO	203
4.4.1. Caracterización isotópica de la muestra	204
4.4.1.1. Tratamiento de la muestra	204
4.4.1.2. Análisis isotópico de la muestra	206

4.4.2. Dilución isotópica de Europio	207
4.4.2.1. Preparación de las mezclas	207
4.4.2.2. Análisis isotópico de las mezclas	208
4.4.2.3. Cálculo de la concentración	209
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	211
5.1. CONCLUSIONES DEL ESTUDIO DE REEs EN AGUAS SUBTERRÁNEAS	214
5.2. CONCLUSIONES DEL ESTUDIO DE REEs EN MATERIALES GEOLÓGICOS	215
5.3. CONCLUSIONES DEL ESTUDIO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS TRAS LA REALIZACIÓN DE UN PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL	217
5.4. CONCLUSIONES DE LA APLICACIÓN DEL MÉTODO DE DILUCIÓN ISOTÓPICA	219
REFERENCIAS	223
ANEXOS	237
ANEXO 1: DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROGRAMA DESARROLLADO EN LabVIEW PARA EL CONTROL Y ADQUISICIÓN DE DATOS EN TIMS	239
ANEXO 2: PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES A CONGRESOS RELACIONADOS CON EL TEMA DE LA TESIS DOCTORAL	255

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

AAS: Espectroscopía de absorción atómica.

BIPM: *Bureau International des Poids et Mesures* (Oficina Internacional de Pesos y Medidas).

CCQM: *Comité Consultatif pour la Quantité de Matière* (Comité Consultivo para la Cantidad de Materia).

CCRMP: *Canadian Certified Reference Materials Project* (Proyecto Canadiense para la Certificación de Materiales de Referencia).

CE: Electroforesis capilar.

CIEMAT: Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas.

CRM: Material de referencia certificado.

CSIC: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

DIHEN: Nebulizador de inyección directa de alta eficacia.

DIN: Nebulizador de inyección directa.

EDXRF: Espectroscopía de fluorescencia de rayos X dispersiva de energía.

EIMS: Espectrometría de masas de impacto electrónico.

ENRESA: Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, S.A.

ETV: Vaporización electrotérmica.

FABMS: Espectrometría de masas de bombardeo con átomos rápidos.

FDMS: Espectrometría de masas de desorción de campo.

FIA: Sistema de inyección en caudal.

GC: Cromatografía de gases.

GFAAS: Espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito.

GUM: Guía para la expresión de la incertidumbre en la medida.

HEN: Nebulizador de alta eficacia.

HG: Generación de hidruros.

HPLC: Cromatografía líquida de alta eficacia.

HREEs: Tierras raras “pesadas”.

HR-ICP-MS: Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo de alta resolución.

IC: Cromatografía iónica.

ICP-AES: Espectroscopía de emisión atómica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo.

ICP-MS: Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo.

ICRM: Material de referencia certificado enriquecido en un isótopo.

ID-ICP-MS: Espectrometría de masas con dilución isotópica y fuente de plasma de acoplamiento inductivo.

ID-TIMS: Espectrometría de masas de ionización térmica con dilución isotópica.

IDMS: Espectrometría de masas con dilución isotópica.

ISO: *International Standardization Office* (Organización Internacional para la Estandarización).

IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry* (Unión Internacional para la Química Pura y Aplicada).

JEN: Junta de Energía Nuclear (actual CIEMAT).

JRC: *Joint Research Centre* (Centro de Investigación Comunitario).

KPA: Fosforimetría cinética inducida por láser (*laser induced Kinetic Phosphorescence Análisis*).

LA: Ablación por láser.

LIMS: Espectrometría de masas de ionización por láser.

LREEs: Tierras raras "ligeras".

MAD: Desviación media absoluta.

MAS: Espectroscopía de absorción molecular.

MCN: Nebulizador microconcéntrico.

MIP-MS: Espectrometría de masas con fuente de plasma inducido por microondas.

MPV: Valor más probable.

MREEs: Tierras raras "medias".

NAA: Análisis por activación neutrónica.

NBS: *National Bureau of Standards* (Oficina Nacional de Patrones; Estados Unidos).

NIST: *National Institute of Standards and Technology* (Instituto Nacional de Tecnología y Patrones; Estados Unidos).

NTIMS: Espectrometría de masas de ionización térmica y generación de iones negativos.

PTIMS: Espectrometría de masas de ionización térmica y generación de iones positivos.

REEs: Elementos del grupo de las tierras raras.

RM: Material de referencia.

RSD: Desviación estándar relativa.

SEP: Procedimiento de extracción secuencial.

SI: Sistema internacional de unidades.

SIMS: Espectrometría de masas de emisión de iones secundarios.

SSMS: Espectrometría de masas de fuente de chispa.

TDS: Sólidos disueltos totales.

TIMS: Espectrometría de masas de ionización térmica.

uma: Unidad de masa atómica.

USN: Nebulizador ultrasónico.

VIM : Vocabulario internacional de términos básicos y generales en metrología.

WDXRF: Espectroscopía de fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda.

LISTADO DE FIGURAS Y TABLAS

LISTADO DE FIGURAS

- Figura 1. Representación de los valores de todas las REEs para condritos C1.
- Figura 2. Mapa del emplazamiento de los reactores nucleares naturales de la región de Oklo.
- Figura 3. Esquema general de un ICP-MS de cuadrupolo.
- Figura 4. Esquema de la antorcha del ICP.
- Figura 5. Principales métodos de introducción de muestras al ICP-MS.
- Figura 6. Esquema de la configuración de filamento simple.
- Figura 7. Esquema de la configuración de filamento múltiple.
- Figura 8. Principio de la Dilución Isotópica.
- Figura 9. Esquema del método de Dilución Isotópica.
- Figura 10. Esquema del tratamiento de muestra en IDMS.
- Figura 11. Ejemplo de dendrograma obtenido tras realizar un análisis cluster.
- Figura 12. Espectrómetro de Masas con Fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo.
- Figura 13. Espectrómetro de Masas de Ionización Térmica.
- Figura 14. Equipo de alto vacío para la desgasificación de filamentos.
- Figura 15. Mapa de situación de Mina Ratones (Albalá, Cáceres) y localización de los sondeos.
- Figura 16. Esquema del procedimiento de separación de REEs aplicado a muestras de aguas subterráneas de Mina Ratones.
- Figura 17. Efecto de la concentración de ácido nítrico en la recuperación total.
- Figura 18. Representación de las concentraciones obtenidas en las muestras de Mina Ratones, normalizadas a los valores del condrito C1.
- Figura 19. Representación de las concentraciones obtenidas en las muestras de Mina Ratones, normalizadas a los valores del granito de referencia (Tipo Perdices).
- Figura 20. Esquema de la localización de los sondeos realizados en el reactor nuclear natural de Bangombé.
- Figura 21a. Calibración de las columnas de intercambio catiónico con HCl 2,5 M.
- Figura 21b. Calibración de las columnas de intercambio catiónico con HCl 4 M.
- Figura 21c. Calibración de las columnas de intercambio catiónico con HCl 6 M.
- Figura 22a. Simulación de la separación de Ba y La mediante cromatografía de intercambio catiónico.
- Figura 22b. Simulación de la separación de Ba y Ce mediante cromatografía de intercambio catiónico.
- Figura 22c. Simulación de la separación de Ba y Nd mediante cromatografía de intercambio catiónico.

Figura 23. Obtención de la fracción de Ba + REEs mediante la resina de intercambio catiónico Dowex 50W-X8.

Figura 24. Ensayos realizados en las columnas Ln con distintas concentraciones de HNO_3 .

Figura 25. Obtención de las fracciones de REEs ligeras y REEs pesadas mediante cromatografía de extracción utilizando la columna Ln Resin.

Figura 26. Recuperaciones obtenidas para el material de referencia SY-3 tras llevar a cabo el procedimiento de separación en dos etapas desarrollado.

Figura 27. Rendimiento de fisión teórico del reactor nuclear de Bangombé.

Figura 28a. Concentraciones obtenidas en la muestra de uraninita, normalizadas al condrito C1.

Figura 28b. Concentraciones obtenidas en las muestras del sondeo BAX-9 del reactor nuclear natural de Bangombé, normalizadas al condrito C1.

Figura 28c. Concentraciones obtenidas en las muestras del sondeo BAX-13 del reactor nuclear natural de Bangombé, normalizadas al condrito C1.

Figura 29a. Distribución de REEs y otros elementos en las diferentes etapas del SEP: muestra TRR-1.

Figura 29b. Distribución de REEs y otros elementos en las diferentes etapas del SEP: muestra TRR-2.

Figura 29c. Distribución de REEs y otros elementos en las diferentes etapas del SEP: muestra TRR-3.

Figuras 30a y b. Dendrogramas obtenidos para la Etapa 1- Fracción Soluble en agua: Datos absolutos (a) y Datos relativos (b).

Figuras 31a y b. Dendrogramas obtenidos para la Etapa 2- Fracción Intercambiable: Datos absolutos (a) y Datos relativos (b).

Figuras 32a y b. Dendrogramas obtenidos para la Etapa 3- Fracción de Carbonatos: Datos absolutos (a) y Datos relativos (b).

Figuras 33a y b. Dendrogramas obtenidos para la Etapa 4- Fracción Fácilmente reducible: Datos absolutos (a) y Datos relativos (b).

Figuras 34a y b. Dendrogramas obtenidos para la Etapa 5- Fracción Soluble en HCl 6 M: Datos absolutos (a) y Datos relativos (b).

Figuras 35a y b. Dendrogramas obtenidos para la Etapa 6- Fracción Oxidable: Datos absolutos (a) y Datos relativos (b).

Figuras 36a y b. Dendrogramas obtenidos para la Etapa 7- Residuo Final: Datos absolutos (a) y Datos relativos (b).

Figura 37. Esquema con las distintas partes del instrumento que controla el programa desarrollado.

Figura 38. Vista del programa desarrollado para realizar la búsqueda de picos y controlar la intensidad de la señal.

Figura 39. Vista del programa desarrollado para introducir los campos magnéticos correspondientes a cada isótopo del elemento que se desea medir.

Figura 40. Vista del programa desarrollado para la medida de las relaciones isotópicas.

Figura 41. Equipo para la evaporación de la muestra en el filamento.

Figura 42. Efecto de la temperatura de ionización en la formación de óxidos de Gadolinio.

Figura 43. Patrón isotópico de Gd obtenido con una disolución de composición isotópica natural.

Figura 44. Espectro de masas obtenido en la medida de las relaciones isotópicas 155/160, 156/160, 157/160 y 158/160 de una disolución de composición isotópica natural de Gadolinio.

Figura 45. Espectro de masas obtenido en la medida de la relación isotópica de una disolución de Europio de composición isotópica natural.

Figura 46. Espectro obtenido en la medida de una disolución de composición isotópica natural de Cerio.

Figura 47. Espectro obtenido en la medida de una disolución de composición isotópica natural de Erblio.

Figura 48. Espectro de masas obtenido en la medida de la relación isotópica de la disolución de trazador s-Eu-β.

Figura 49. Espectro de masas obtenido en la medida de la relación isotópica $^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}$ de una de las mezclas trazador - disolución natural realizadas.

Figura 50. Espectro de masas obtenido en la medida de la relación isotópica de la disolución de trazador s-Ce-β.

Figura 51. Espectro de masas obtenido en la medida de la relación isotópica $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}/^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$ de una de las mezclas trazador - disolución natural realizadas.

Figura 52. Esquema del procedimiento de separación de Europio en dos etapas.

Figura 53. Espectro de masas obtenido en la medida de la relación isotópica $^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$ de una de las mezclas muestra - trazador s-Eu-δ realizadas.

Figura 54. Esquema de las distintas partes en las que se ha dividido el diagrama de bloques para su presentación.

Figuras 55a - 55ñ. Diagrama de bloques del programa desarrollado en LabVIEW para el control y adquisición de datos en TIMS.

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Tabla periódica de los elementos (número atómico).

Tabla 2. Abundancia de los lantánidos en la corteza terrestre y en el Sistema Solar.

Tabla 3. Composición isotópica natural relativa (en %) de los elementos del grupo de las REEs.

Tabla 4. Límites de detección obtenidos en el análisis de REEs en muestras geológicas mediante diversas técnicas analíticas.

Tabla 5. Energías de enlace para las especies Ba-O y REE-O.

Tabla 6. Interferencias isobáricas y poliatómicas de las REEs causadas por los elementos del grupo y por el bario.

Tabla 7. La trazabilidad entre medidas de cantidad de sustancia y masa es muy similar.

Tabla 8. Desarrollo del método de Kragten para la estimación de incertidumbres.

Tabla 9. Principales características de los sondeos efectuados en Mina Ratones.

Tabla 10. Principales parámetros físico-químicos medidos *in situ* en las aguas subterráneas del entorno de Mina Ratones.

Tabla 11. Resumen de los resultados más relevantes del análisis de las muestras de aguas subterráneas del entorno de Mina Ratones.

Tabla 12. Parámetros obtenidos tras realizar la regresión lineal para las adiciones estándar de REEs en el agua mineral natural Fontvella.

Tabla 13. Condiciones de operación seleccionadas para el análisis mediante USN-ICP-MS.

Tabla 14. Concentraciones menores y mayores de los patrones de calibración.

Tabla 15. Isótopos medidos para cada REE y sus abundancias isotópicas.

Tabla 16. Reproducibilidad de las medidas.

Tabla 17. Resultados obtenidos en el análisis de los dos materiales de referencia certificados.

Tabla 18. Resultados obtenidos (expresados en $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$) tras el análisis de las muestras de aguas subterráneas de Mina Ratones.

Tabla 19. Profundidad a la que fueron tomadas las muestras del reactor de Bangombé.

Tabla 20. Líneas de emisión de los elementos analizados y principales parámetros instrumentales del ICP-AES.

Tabla 21. Principales parámetros instrumentales del KPA.

Tabla 22. Resumen de los resultados analíticos más relevantes de las muestras del reactor nuclear natural de Bangombé.

Tabla 23. Esquema de las condiciones de los ensayos realizados con la resina DOWEX 50W-X8.

Tablas 24a y b. Resultados obtenidos (en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) y sus incertidumbres asociadas en el análisis de las muestras del reactor nuclear de Bangombé tras el procedimiento de separación cromatográfica.

Tabla 25. Resumen de los resultados más relevantes del análisis de las muestras de campos de cultivo de Córdoba.

- Tabla 26. Etapas del procedimiento de extracción secuencial y extractantes utilizados.
- Tabla 27. Resultados obtenidos tras la aplicación del SEP-CIEMAT a la muestras seleccionadas.
- Tabla 28. Esquema del patrón de calentamiento desarrollado para el análisis de Gd por TIMS.
- Tabla 29. Condiciones instrumentales para el análisis de Gd por TIMS.
- Tabla 30. Corrección del fraccionamiento isotópico para la medida de relaciones isotópicas de Gd.
- Tabla 31. Esquema del patrón de calentamiento desarrollado para el análisis de Eu por TIMS.
- Tabla 32. Resultados obtenidos en el análisis isotópico de Eu por TIMS y cálculo del factor de discriminación.
- Tabla 33. Esquema del patrón de calentamiento desarrollado para el análisis de Ce por TIMS.
- Tabla 34. Resultados obtenidos en el análisis isotópico de Ce por TIMS y cálculo del factor de discriminación.
- Tabla 35. Resultados obtenidos en el análisis isotópico de Er por TIMS y cálculo del factor de discriminación.
- Tabla 36. Concentraciones aproximadas de las disoluciones de trazador de Eu preparadas.
- Tabla 37. Resultados de la medida de la relación isotópica $^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}$ por TIMS para la disolución de trazador preparada.
- Tabla 38. Relaciones isotópicas $^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}$ obtenidas para las mezclas trazador - disolución natural.
- Tabla 39. Valores e incertidumbres asociadas de las magnitudes que han de tenerse en cuenta para el cálculo de la concentración del trazador de Eu mediante dilución isotópica inversa.
- Tabla 40. Valores obtenidos de la concentración del trazador de s-Eu- β tras aplicar la ecuación de la ID-inversa.
- Tabla 41. Concentraciones calculadas de las disoluciones de trazador de Eu preparadas.
- Tabla 42. Resultados de la medida de la relación isotópica $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}/^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$ por TIMS para la disolución de trazador preparada.
- Tabla 43. Relaciones isotópicas $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}/^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$ obtenidas para las mezclas trazador - disolución natural.
- Tabla 44. Valores e incertidumbres asociadas de las magnitudes que han de tenerse en cuenta para el cálculo de la concentración del trazador de Ce mediante dilución isotópica inversa.
- Tabla 45. Valores obtenidos de la concentración del trazador de s-Ce- β tras aplicar la ecuación de la ID-inversa.
- Tabla 46. Resultados obtenidos tras la medida de la relación isotópica de la muestra de uraninita de Bangombé.
- Tabla 47. Relaciones isotópicas $^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$ obtenidas para las mezclas muestra - trazador.
- Tabla 48. Valores e incertidumbres asociadas de las magnitudes que han de tenerse en cuenta para el cálculo de la concentración de Eu en la muestra de uraninita mediante dilución isotópica.
- Tabla 49. Valores obtenidos de la concentración de Eu en la muestra del reactor nuclear natural de Bangombé tras aplicar el método de dilución isotópica.

PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS

PRESENTACIÓN

La actividad industrial desde finales del siglo XIX ha provocado un considerable aumento de la demanda energética mundial, que se ha visto incrementada aún más con el desarrollo de economías emergentes, fundamentalmente en países asiáticos.

Ambas actividades, industrial y energética, vienen provocando la emisión de especies contaminantes al medio ambiente, así como su movilización en todos los compartimentos del mismo y su transferencia a la cadena trófica.

En ocasiones la determinación directa de dichos contaminantes no es posible o resulta muy dificultosa debido, fundamentalmente, a tratarse de especies altamente tóxicas, o incluso radiactivas en el caso del combustible nuclear. Es por ello que de un tiempo a esta parte se ha convertido en una práctica habitual el empleo de elementos o compuestos análogos, denominados trazadores. Estas sustancias permiten, además, la posibilidad de llevar a cabo una gran diversidad de estudios acerca del comportamiento de las especies contaminantes en los distintos compartimentos medioambientales, una vez incorporados.

Para que un elemento pueda ser empleado como trazador es preciso que se cumplan los siguientes condicionantes: que tenga un comportamiento análogo con respecto a la especie a determinar, que esté presente a muy baja concentración en el área de estudio y que su adición no perjudique en ningún caso al medio ambiente.

En este sentido, los elementos pertenecientes al grupo de las tierras raras (*Rare Earth Elements, REEs*) están siendo ampliamente utilizados como trazadores debido, no sólo a poseer las características anteriormente mencionadas, sino también por ser portadores de información muy valiosa concerniente a diversos procesos, tales como el transporte y la transferencia de fluidos en sistemas geológicos, a la migración y/o retención de radionucleidos en residuos procedentes de la industria nuclear, y a procesos relacionados con la erosión hídrica.

Por todos estos motivos en la actualidad resulta de gran interés el desarrollo de nuevas metodologías analíticas que permitan llevar a cabo el estudio de los elementos pertenecientes al grupo de las tierras raras en diversas matrices y escenarios de interés medioambiental.

Sin embargo, uno de los principales problemas que plantea la determinación de las REEs son las bajas concentraciones en las que estos elementos suelen estar presentes en la naturaleza; siendo necesario, por lo tanto, utilizar técnicas instrumentales con una sensibilidad elevada.

Por esta razón las técnicas de Espectrometría de Masas juegan un papel muy importante en el análisis elemental e isotópico de REEs en muestras medioambientales. En especial la Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS*), que se ha convertido en una de las principales herramientas analíticas para llevar a cabo la determinación de REEs en una gran variedad de matrices. Esta técnica, sin embargo, presenta una limitación a la hora de llevar a cabo la medida de relaciones isotópicas; siendo más idóneo el empleo de los equipos de Espectrometría de Masas de Ionización Térmica (*Thermal Ionisation Mass Spectrometry, TIMS*) debido a su mayor precisión frente a los ICP-MS de cuadrupolo convencionales.

OBJETIVOS

Los principales objetivos del trabajo experimental desarrollado en la presente Memoria se centran en el estudio elemental e isotópico de los elementos pertenecientes al grupo de los lantánidos en diversas matrices y escenarios de interés medioambiental mediante Espectrometría de Masas.

Dichos objetivos se enumeran a continuación:

- ❖ El análisis de los elementos pertenecientes al grupo de las tierras raras mediante Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo en muestras de aguas subterráneas procedentes de una antigua mina de uranio, con vistas a estudiar el posible impacto ambiental de la mina en su entorno.
- ❖ El estudio de la presencia de tierras raras fisiogénicas en muestras geológicas procedentes de los reactores nucleares naturales de Oklo (Gabón), en los que tuvieron lugar reacciones de fisión hace 2.000 millones de años, mediante ICP-MS.
- ❖ El estudio de la distribución de REEs en muestras de suelo de cultivo mediante la aplicación de un procedimiento de extracción secuencial y posterior análisis utilizando la técnica de ICP-MS, seguido de un estudio estadístico de los resultados obtenidos mediante herramientas de análisis multivariante, con el fin de evaluar el posible uso de las REEs como trazadores de procesos de erosión.
- ❖ El desarrollo completo de la técnica de Dilución Isotópica, que comprende tanto la preparación de las disoluciones enriquecidas isotópicamente (trazadores), como su valoración mediante dilución isotópica inversa, y la evaluación y cuantificación de todas las fuentes de incertidumbre asociadas a dicha técnica.
- ❖ El estudio de la evidencia de alteraciones isotópicas en la muestra del término fuente (uraninita) del reactor nuclear natural de Oklo mediante Espectrometría de Masas de Ionización Térmica utilizando la técnica de Dilución Isotópica.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. LOS LANTÁNIDOS COMO TRAZADORES NATURALES DE PROCESOS CONTAMINANTES

El estudio de los elementos pertenecientes al grupo de las tierras raras (*Rare Earth Elements, REEs*) resulta hoy en día de gran interés en diversos campos científicos. Debido a su comportamiento químico característico han sido utilizados durante varias décadas como trazadores geoquímicos para llevar a cabo la interpretación de una gran cantidad de procesos geológicos, tales como la evolución del manto y de la corteza terrestre, la formación del magma, petrología sedimentaria y la formación de los minerales^[1-3]. Asimismo, gracias al estudio de las REEs ha sido posible identificar numerosos procesos hidrogeoquímicos^[4-7].

Recientemente se ha planteado el uso de óxidos de REEs como trazadores de procesos de erosión hídrica^[8,9], debido principalmente a su fuerte unión a las partículas del suelo o agregados, a su alta sensibilidad analítica, baja concentración en los suelos, baja captación por parte de las plantas y, además, debido a no ser especies contaminantes. En este sentido, las REEs han sido utilizadas para cuantificar la fracción del sedimento recogido a la salida de una cuenca que proviene de una zona previamente marcada, así como para evaluar la redistribución del sedimento en la misma.

Por otro lado, el aumento de las aplicaciones industriales de estos elementos ha provocado una mayor liberación de REEs al medio ambiente^[10] y, como consecuencia de ello, un mayor interés en el desarrollo de nuevas metodologías analíticas.

Otro aspecto importante radica en que estos elementos son considerados homólogos a los productos de fisión y análogos a los productos de activación transuránicos presentes en el combustible nuclear gastado y en accidentes nucleares, y por ello han sido ampliamente utilizados para llevar a cabo estimaciones acerca del almacenamiento geológico de los residuos radiactivos^[11-13].

A continuación se van a presentar brevemente las principales características de estos elementos, así como sus aplicaciones más relevantes y las técnicas analíticas más habituales empleadas en su determinación.

1.1.1. Geoquímica y química analítica de las Tierras Raras

1.1.1.1. Estado natural y presencia en la naturaleza

El grupo de los Lantánidos está formado por 14 elementos que van desde el número atómico 57 (lantano) al 71 (lutecio), aunque en ocasiones se incluye también dentro de este grupo al escandio y al ytrio por su analogía química.

Todos ellos, excepto el lantano, tienen los orbitales 5d externos completos y difieren únicamente en el número de electrones que ocupan los orbitales 4f. Al tener dichos orbitales incompletos, forman una de las series de transición interna.

Los lantánidos se caracterizan por tener un comportamiento químico y unas propiedades físicas muy similares, debido principalmente al fenómeno denominado *Contracción Lantánida*. Como consecuencia del llenado de los orbitales 4f, muy poco apantallantes, a medida que se recorre la serie, prácticamente se cancela el aumento del radio iónico esperado. Es por ello que los lantánidos presentan unos radios iónicos muy similares, lo cual provoca el isomorfismo de sus compuestos, dificulta su separación y determina que en la naturaleza se presenten de forma conjunta^[14].

H 1																	He 2
Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
Fr 87	Ra 88	Ac 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109									
Lantánidos		Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71		
Actínidos		Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103		

Tabla 1. Tabla periódica de los elementos (número atómico).

Los lantánidos eran conocidos originariamente como “*tierras raras*” debido a su presencia en algunas mezclas de óxidos. Sin embargo, no son en ningún caso ni “*tierras*” ni elementos “*raros*” y su abundancia absoluta en la litosfera es relativamente alta^[14]. Por ejemplo, algunos elementos, tales como el cerio y el neodimio, son más abundantes que el plomo; y el tulio, el más escaso en la naturaleza, es tan común como el bismuto y más abundante que el Au, Pt, As, Se, Hg y Cd. En la Tabla 2 se muestra la abundancia de las REEs en la corteza terrestre^[15] y en el sistema solar^[16].

Abundancia			
	Z	Corteza terrestre ^[15] ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Sistema Solar ^[16] (átomos por cada 10^7 átomos de Si)
La	57	30	4,5
Ce	58	60	12
Pr	59	8,2	1,7
Nd	60	28	8,5
Pm	61	-	-
Sm	62	6	2,5
Eu	63	1,2	1,0
Gd	64	5,4	3,3
Tb	65	0,9	0,6
Dy	66	3,0	3,9
Ho	67	1,2	0,9
Er	68	2,8	2,5
Tm	69	0,5	0,4
Yb	70	3	2,4
Lu	71	0,5	0,4

Tabla 2. Abundancia de los lantánidos en la corteza terrestre y en el Sistema Solar.

De acuerdo con sus abundancias se pueden considerar dos grupos: los elementos del lantano al gadolinio, y los elementos del terbio al lutecio. Los primeros son mucho más abundantes y constituyen las llamadas tierras raras ligeras (*Light Rare Earth Elements, LREEs*). Los segundos, menos abundantes, son las tierras raras pesadas (*Heavy Rare Earth Elements, HREEs*).

El prometio es un elemento singular dentro de este grupo ya que en la naturaleza sólo se encuentran trazas de este elemento en los minerales de uranio como resultado de la fisión nuclear espontánea del ^{238}U . Todos los isótopos del Pm son inestables y tienen un periodo de semidesintegración pequeño. Mediante técnicas de intercambio de iones pueden separarse cantidades significativas de sales de ^{147}Pm a partir de los productos de fisión generados.

Con respecto a su composición isotópica cabe destacar que dentro de este grupo hay elementos monoisotópicos (como por ejemplo Pr, Tb, Ho y Tm), elementos con un isótopo mayoritario y uno o dos isótopos minoritarios (como es el caso de La, Ce y Lu) y elementos con un patrón isotópico bastante complejo (Nd, Sm, Gd, Dy, Er e Yb). En la Tabla 3 se muestran las abundancias naturales relativas de los isótopos de todos los elementos del grupo^[17].

Por lo general, dicha composición isotópica permanece constante en la naturaleza y, por lo tanto, no son de esperar alteraciones isotópicas en estos elementos. El único caso en el que se ha observado la presencia de alteraciones isotópicas se encuentra en unos yacimientos de uranio situados en la región de Oklo (Gabón) como consecuencia de una serie de reacciones espontáneas de fisión nuclear en cadena que generaron, entre otros productos, REEs fisiogénicas. Este tema se desarrollará posteriormente en el apartado 1.1.3. de la presente Memoria.

Algunos de estos isótopos son radionucleidos naturales, tales como ^{138}La , ^{144}Nd , ^{147}Sm , ^{148}Sm , ^{152}Gd y ^{176}Lu . Estos isótopos tienen tiempos de desintegración muy elevados y suelen utilizarse en los métodos de datación^[18-20].

A la vista de las Tablas 2 y 3 (abundancia y composición isotópica en la naturaleza, respectivamente) se puede señalar que la *regla de Oddo-Harkins*, que postula que los elementos con un número atómico par son más abundantes y tienen más isótopos que sus vecinos inmediatos con número atómico impar, se cumple fielmente en esta serie y además de forma muy evidente.

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
136		0,19														136
137																137
138	0,09	0,25														138
139	99,9															139
140		88,5														140
141			100													141
142		11,1		27,2												142
143				12,2												143
144				23,8		3,1										144
145				8,3												145
146				17,2												146
147						15,0										147
148				5,7		11,2										148
149						13,8										149
150				5,6		7,4										150
151							47,8									151
152						26,8		0,20								152
153							52,2									153
154						22,8		2,2								154
155								14,8								155
156								20,5		0,06						156
157								15,7								157
158								24,8		0,10						158
159									100							159
160								21,7		2,3						160
161										18,9						161
162										25,5		0,14				162
163										24,9						163
164										28,3		1,6				164
165											100					165
166												33,5				166
167												22,9				167
168												27,0		0,13		168
169													100			169
170												14,9		3,0		170
171														14,3		171
172														21,8		172
173														16,1		173
174														31,8		174
175															97,4	175
176														12,8	2,6	176
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	

Tabla 3. Composición isotópica natural relativa (en %) de los elementos del grupo de las REEs^[17].

Existen depósitos cuantiosos de minerales de lantánidos en China, Escandinavia, India, Rusia y Estados Unidos, y un gran número de depósitos de menor tamaño en muchos otros lugares. La fuente principal de dichos elementos es el mineral *monacita* [(REEs,Y,Th)PO₄], de composición muy variable: del orden de 45-60 % de óxidos de REEs y 3-9 % de Th, aunque en algunos casos puede llegar a tener hasta un 30 %. Otros minerales que contienen cantidades pequeñas de tierras raras son cerita, gadolinita, samarsquita, bastnasita, loparita, xenotima, apatito, didimio, allanita, thalenita y kainosita.

En cuanto a la forma química en la que están presentes en la naturaleza, la mayoría de estos elementos son trivalentes^[21], con la excepción del cerio y del europio que pueden estar presentes también como Ce(IV) y Eu(II). Tal es la estabilidad del europio en su estado de oxidación divalente que su presencia en el mineral monacita y en otros minerales que contienen lantánidos suele ser escasa, y lo más habitual es que forme parte de minerales del grupo del calcio.

Con respecto a la toxicidad de los lantánidos, a pesar de que no ha sido estudiada muy en profundidad, por lo general son considerados como elementos con una toxicidad baja^[22], sobretodo cuando están presentes en materiales con baja solubilidad. En el caso de ser ingeridos presentan una escasa absorción por parte del tracto gastrointestinal. A modo de comparación, la toxicidad de los óxidos de lantánidos es similar a la de la sal común, y es por ello que han sido utilizados como marcadores en algunos estudios nutricionales^[23-25].

Normalizaciones al condrito

Con el objeto de compensar las variaciones naturales de las concentraciones absolutas de los lantánidos y poder comparar el contenido de REEs de un determinado sistema (sólido, agua, etc...) con los contenidos de estos elementos en otro sistema cuya elección es función del problema a resolver, se suelen llevar a cabo normalizaciones; es decir, referir la concentración con respecto a un material o sistema de referencia.

El sistema de referencia más utilizado para llevar a cabo estas normalizaciones es el condrito, aunque también son numerosas las normalizaciones con respecto al PAAS (*Post Archean Average Australian Shale*), al NASC (*Average North American Shale*) y al UC (*Upper Crust*), o a algún mineral de referencia según la zona de estudio^[26].

El estudio de los meteoritos puede proporcionar una información única y muy valiosa dado que permite conocer con detalle muchos de los acontecimientos que tuvieron lugar incluso antes de la aparición del sistema solar tal y como lo conocemos en la actualidad. Los meteoritos albergan información acerca de la génesis de los elementos químicos, explosiones de estrellas, formación de planetas, origen de la vida, etc...

Los condritos o meteoritos no diferenciados^[27] son los más antiguos. Algunos de ellos han permanecido intactos desde que se formaron hace unos 4.600 millones de años y contienen granos presolares, moléculas orgánicas y cóndrulos, unas esférulas milimétricas de silicatos (de ahí el nombre de condritos).

Varios han sido los autores^[16,28-36] que han determinado los valores de las concentraciones de REEs en condritos tipo C1, condritos que en origen contenían grandes cantidades de agua y carbón, obteniendo en todos los casos resultados muy similares. Los resultados suelen plasmarse en una gráfica donde se sitúan en el eje de abscisas los elementos de las tierras raras en orden creciente de número atómico, y en el eje de ordenadas la relación $[REE]_{\text{muestra}}/[REE]_{\text{condrito}}$. (Figura 1).

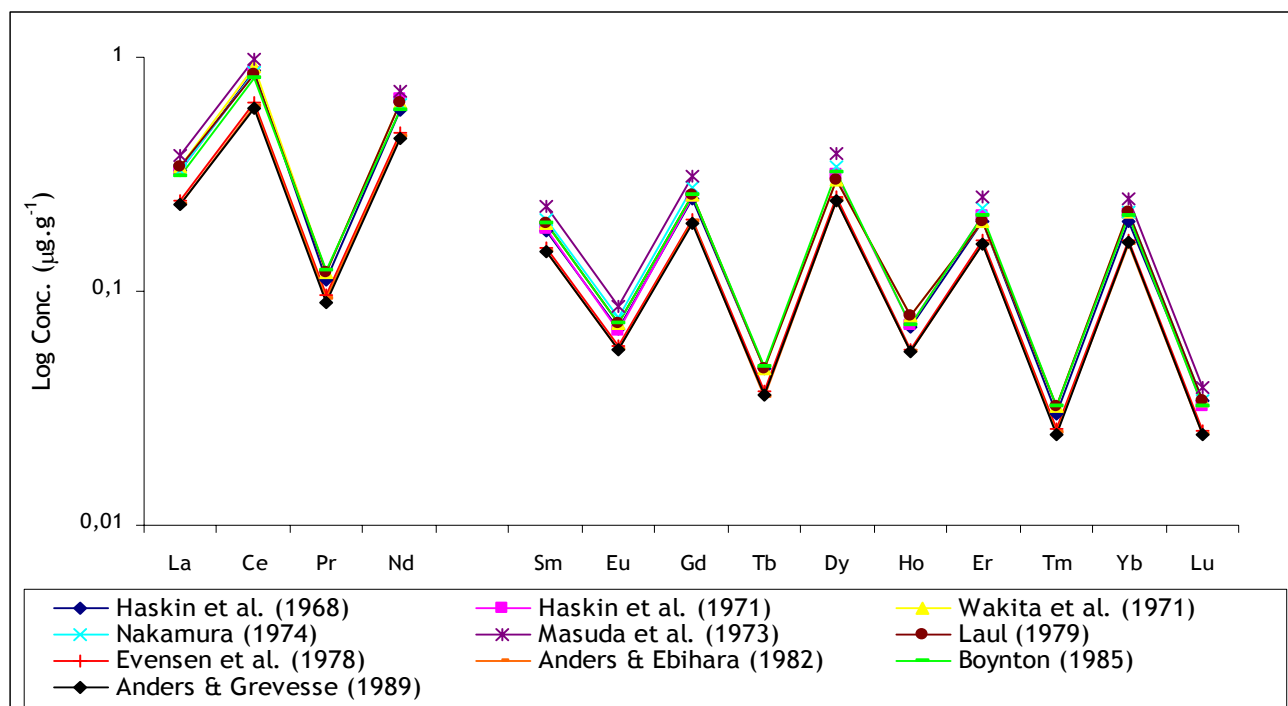


Figura 1. Representación de los valores de todas las REEs para condritos C1.

1.1.1.2. Principales aplicaciones de las REEs

A pesar de que estos elementos son, en general, poco conocidos por la sociedad, su versatilidad y su especificidad les han proporcionado una importancia tecnológica, medioambiental y económica tales, que se han convertido en esenciales para una gran cantidad de aplicaciones. Es por ello que la demanda de REEs, sobretodo de las menos abundantes, se ha incrementado significativamente en las últimas décadas.

Gracias a sus propiedades nucleares, metalúrgicas, químicas, catalíticas, eléctricas, magnéticas y ópticas, son muy utilizados, y en algunos casos imprescindibles, en la fabricación de instrumentos cotidianos (tales como lámparas de ahorro energético, piedras de mechero, cristales de espejos, gafas y lentes de precisión, cerámicas, y convertidores catalíticos), alta tecnología (tubos de rayos catódicos y pantallas de cristal líquido de monitores y televisores, cables de fibra óptica, láseres, imanes para nanotecnología, baterías, y refrigeradores magnéticos), e incluso se está estudiando su uso en un futuro para la fabricación de superconductores de alta temperatura y para el almacenamiento y transporte seguro de hidrógeno^[37].

1.1.1.3. Técnicas instrumentales empleadas en el análisis de REEs

Análisis elemental de REEs

La determinación de REEs de forma individual es una tarea relativamente dificultosa debido a que estos elementos presentan un comportamiento químico bastante similar. Sin embargo, la necesidad de determinar REEs con una buena exactitud, sensibilidad y rapidez en una gran variedad de matrices ha hecho posible la aplicación de ciertas mejoras tecnológicas en el desarrollo de la instrumentación analítica. En este apartado de la Memoria se presenta un breve resumen de las técnicas instrumentales más habituales empleadas en el análisis de REEs.

Los lantánidos absorben de forma similar cuando se les hace reaccionar con un cromóforo y, por lo tanto, resulta difícil determinarlos mediante Espectroscopía de Absorción Molecular (*Molecular Absorption Spectrometry, MAS*) cuando están presentes en grupo. Sin embargo, se han obtenido buenos resultados al determinar lantánidos de forma individual a nivel de trazas en presencia de otros elementos en aleaciones de diversos metales^[38,39], orina^[40] y muestras geológicas^[41-43], entre otros.

La Fluorimetría por su parte presenta la misma limitación que la técnica anterior con respecto a la determinación individual de lantánidos en mezclas, y apenas se han descrito unos pocos procedimientos en aleaciones^[44] y mezclas de óxidos^[45]. Sí se han publicado un mayor número de procedimientos para la determinación de uno o dos elementos de este grupo en muestras geológicas^[46-48].

La Espectroscopía de Absorción Atómica (*Atomic Absorption Spectroscopy, AAS*) permite la determinación de lantánidos en diversas matrices^[49,50], pero no es una técnica que se utilice habitualmente debido a su baja sensibilidad para estos elementos. Sin embargo, si se le incorpora un horno de grafito (*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy, GFAAS*) se consigue una mejora notable en la sensibilidad, aunque las interferencias debidas a la matriz son mayores. Se han descrito diversos métodos de análisis de algunas REEs mediante GFAAS en aleaciones^[51], aguas^[52,53] y muestras geológicas^[54-56]. De interés resulta un trabajo de *Sen Gupta* en el que se describe el análisis multielemental de ocho REEs (Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) en materiales de referencia (*reference materials, RMs*)^[57].

La Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X Dispersiva de Energía (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy, EDXRF*) es una técnica capaz de determinar individualmente lantánidos pero presenta también una baja sensibilidad. Se ha utilizado en la determinación de Tb y Dy en películas de Tb-Dy-Fe^[58], Yb en superconductores^[59] y varias REEs en muestras geológicas^[60-62]. Por su parte, la Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X de Dispersión por Longitud de Onda (*Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy, WDXRF*) permite la determinación individual de lantánidos con una sensibilidad razonable, aunque la preparación de muestra resulta bastante laboriosa. Esta técnica ha sido aplicada al análisis de aceros^[38], superconductores^[63], cerámicas^[64] y muestras de sedimentos^[65], entre otros. A nivel de trazas cabe destacar la determinación de REEs en diversas matrices geológicas^[66-68].

El Análisis por Activación Neutrónica (NAA, *Neutron Activation Analysis*) es una técnica que se ha utilizado ampliamente en el análisis multielemental de REEs, principalmente en el análisis de muestras geológicas^[69-71]. También se ha aplicado con éxito al análisis de sedimentos^[72], aleaciones^[73], superconductores^[74], aguas^[75,76], partículas atmosféricas^[77], etc...

Por su parte, la Espectroscopía de Emisión Atómica con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES*) es una de las técnicas más utilizadas, con o sin etapa de preconcentración previa, para la determinación de REEs en una gran diversidad de matrices; tales como aleaciones^[78], superconductores^[79], aguas^[80-82], materiales geológicos^[83-85] y sedimentos^[86,87], entre otros.

Finalmente, la Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo, debido a su gran sensibilidad, mucho mayor que el ICP-AES, se ha utilizado ampliamente en la determinación de REEs en una amplia variedad de muestras geológicas y medioambientales. Se han descrito una gran cantidad de procedimientos de análisis de REEs en aguas continentales^[88,89], agua de mar^[90,91], muestras medioambientales^[92,93], geológicas^[94-96]; así como en catalizadores^[97], materiales nucleares^[98], porcelana antigua^[99], vinos^[100], plantas^[101], e incluso en hielo de la Antártida^[102]. Asimismo, también se ha empleado la técnica de Dilución Isotópica en la determinación de algunas REEs en aguas continentales^[103] y en materiales de referencia^[104].

Un resumen de los límites de detección obtenidos mediante las técnicas analíticas anteriores para el análisis de lantánidos en muestras geológicas se incluye a continuación:

<i>Técnica</i>	<i>Límites de Detección</i>
<i>MAS</i>	0,025 - 1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
<i>Fluorimetría</i>	0,02 - 70 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$
<i>GFAAS</i>	1 pg - 1 ng
<i>EDXRF</i>	15 - 100 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
<i>WDXRF</i>	0,026 - 0,17 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
<i>NAA</i>	0,04 - 2,2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
<i>ICP-AES</i>	0,01 - 10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
<i>ICP-MS</i>	2-10 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$

Tabla 4. Límites de detección obtenidos en el análisis de REEs en muestras geológicas mediante diversas técnicas analíticas.

Análisis isotópico de REEs

Durante décadas la determinación de relaciones isotópicas se ha llevado a cabo fundamentalmente mediante *Espectrometría de Masas de Ionización Térmica*, debido a la gran precisión de esta técnica. El principal campo de aplicación ha sido el estudio de la composición isotópica de elementos del grupo de las tierras raras en una gran variedad de materiales geológicos^[105,106], incluyendo rocas del manto^[107], así como en el característico emplazamiento de los reactores nucleares naturales de Oklo^[108,109]. También se han llevado a cabo dataciones, utilizando principalmente el método Sm-Nd^[19,20,110], medidas de abundancias isotópicas naturales y pesos atómicos^[111].

En los últimos años el gran desarrollo de los equipos ICP-MS, y debido a su menor complejidad y mayor rapidez de los análisis, ha provocado un mayor aumento en la demanda de esta técnica en detrimento de la técnica de TIMS. Por ejemplo, se ha llevado a cabo la determinación de composiciones isotópicas de REEs en combustible nuclear gastado^{[112], [113]}, muestras geológicas^[107], materiales de referencia^[114], así como dataciones Sm-Nd^[110] y Lu-Hf^[115], determinación de pesos atómicos^[111], y estudios de alteraciones isotópicas en aguas subterráneas^[116] y rocas^[117,118] de la región de Oklo, entre otras.

Otra técnica utilizada en el análisis isotópico de REEs, pero en menor medida, es la Espectrometría de Masas de Emisión de Iones Secundarios (*Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS*); concretamente SHRIMP (*Sensitive High Resolution Ion Microprobe*). A modo de ejemplo se cita el análisis isotópico de REEs en muestras geológicas^[119] y en meteoritos^[120].

1.1.2. Las zonas mineralizadas en uranio como análogos naturales

El enorme desarrollo que ha experimentado la industria nuclear ha dado lugar a la creación de un gran número de proyectos de investigación encaminados a resolver uno de sus principales problemas: el correcto almacenamiento de los residuos radiactivos generados.

En ellos se estudian principalmente los procesos de migración/retención de radionucleidos naturales y otros elementos análogos, con el fin de obtener información acerca de la capacidad de las barreras de ingeniería ensayadas y del propio medio geológico natural para retardar la migración de estos elementos al medio ambiente. Los modelos que se utilizan son de tipo predictivo y se basan en el conocimiento interpretativo de la naturaleza. En el caso concreto de la gestión de residuos nucleares tales predicciones han de extenderse a periodos de tiempo del orden de 1.000 a 10.000 años.

Con el fin de conocer las posibilidades e incluso las limitaciones de dichos modelos predictivos se están estudiando aquellos entornos naturales que contienen U, Th y otros elementos con comportamiento geoquímico similar a los que constituyen el combustible nuclear y a los productos de fisión generados a partir del mismo^[121]. A este tipo de emplazamientos se les conoce con el nombre genérico de “análogos naturales”. Dentro de dichos estudios se ha llevado a cabo la comprobación de diversos modelos geoquímicos que describen la especiación acuosa y la solubilidad de elementos traza, tales como U, Th, Sr, etc..., cuya movilidad es crítica para evaluar el comportamiento de los emplazamientos de residuos nucleares^[122].

Debido a la peculiaridad que poseen los elementos del grupo de las tierras raras al ser considerados análogos químicos de determinados actínidos trivalentes, con la ventaja añadida de su facilidad de manejo y tratamiento químico, su estudio resulta de gran interés a la hora de predecir el comportamiento de los actínidos en las aguas asociadas a un sistema mineralógico^[123].

El estudio del comportamiento de las REEs en un sistema natural requiere conocer de forma individual su distribución en la totalidad de las fases que integran el mismo: la roca encajante, el agua que circula a través de ella y los materiales sólidos secundarios formados como consecuencia de la interacción agua-roca (disolución de minerales fuente,

formación de complejos acuosos, procesos de adsorción/desorción, transporte coloidal, neoformación de minerales, etc...). Por lo tanto, es necesario llevar a cabo una caracterización previa y precisa de la distribución de estos elementos en la fase sólida y acuosa de las zonas mineralizadas en uranio para poder interpretar dichos procesos.

Sin embargo, en ocasiones la determinación de REEs plantea una serie de dificultades relacionadas con la baja concentración en la que suelen estar presentes en fase acuosa, debido a la baja solubilidad de los complejos de REEs. De ahí surge la necesidad de establecer nuevas metodologías de análisis que permitan la determinación de estos elementos en bajas concentraciones en este tipo de matrices.

Además, la asociación de REEs con minerales de uranio y otros elementos de transición tanto en la roca encajante (apatitos, circones, etc...) como en los productos de alteración o de interacción agua-roca (oxi-hidróxidos de hierro y manganeso, adsorción en materia orgánica muy evolucionada, etc...) hacen aún más dificultosa su determinación.

1.1.3. Los reactores nucleares naturales de Oklo (Gabón)

A mediados del siglo pasado el físico norteamericano de origen japonés Paul K. Kuroda, consideró la posibilidad de que ciertas condiciones naturales hubiesen podido dar lugar a la formación de reactores de fisión en la naturaleza hace miles de millones de años^[124,125]. Dado que la relación isotópica del uranio en la naturaleza no siempre ha sido la actual debido a los distintos periodos de desintegración del ^{235}U y ^{238}U , Kuroda supuso que en un pasado muy lejano el contenido de ^{235}U en la naturaleza podría ser lo suficientemente elevado como para producir reacciones de fisión nuclear espontánea en los yacimientos de uranio. Además de la presencia de una gran proporción de ^{235}U , para que dichas reacciones tuviesen lugar era necesario:

- la presencia de sustancias que actúen de moderador de neutrones, tales como el agua y la materia orgánica, necesarias para ralentizar los neutrones rápidos emitidos de forma natural por el ^{235}U , y
- la ausencia de elementos con elevada sección eficaz de captura neutrónica, tales como Cd, B, V y las tierras raras, capaces de absorber neutrones y que disminuirían la probabilidad de que las reacciones de fisión en cadena se produjesen y se sustentasen.

Además, la probabilidad de que tal fenómeno pudiera haber sucedido aumentaba a medida que mayor fuese la antigüedad del evento y, por lo tanto, la proporción de ^{235}U en el yacimiento. Por ejemplo, hace 2000 millones de años la abundancia del ^{235}U en el uranio natural era alrededor del 3 %, similar a la del uranio enriquecido empleado en la actualidad como combustible en las centrales nucleares.

A pesar de todas estas predicciones, fue toda una sorpresa descubrir en 1972 el llamado “*primer reactor nuclear del mundo*”^[126]. En realidad, se trataba de una serie de reactores nucleares naturales encontrados en el interior de tres yacimientos de uranio en la región de la cuenca de Franceville, en Oklo (Gabón, al oeste de África). Y la sorpresa fue aún mayor al comprobar que las condiciones encontradas en dichos reactores eran muy similares a las predichas por Kuroda 16 años antes.

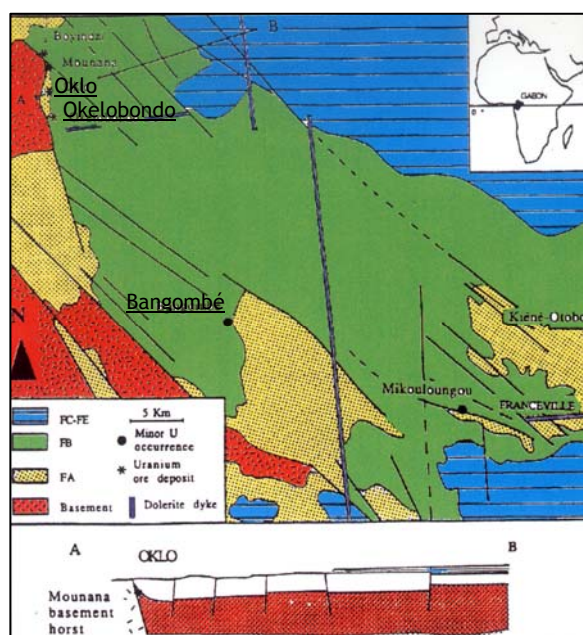


Figura 2. Mapa del emplazamiento de los reactores nucleares naturales de la región de Oklo.

El descubrimiento tuvo lugar cuando un analista de la compañía que extraía el mineral de dicha región observó la existencia de un ligero pero persistente empobrecimiento en el isótopo ^{235}U , cuya abundancia era 0,7171 % frente al 0,7202 % del uranio natural. Posteriormente se llevaron a cabo estudios más detallados en los que se descubrieron otras zonas de la región de Oklo en las que la abundancia isotópica del ^{235}U se situaba en torno al 0,296 %^[127]. Estos datos, junto con el descubrimiento de relaciones isotópicas “no naturales” (fisiogénicas) de ciertos elementos tales como Zr, Nb, Mo, Ru, REEs, etc..., denominados en su conjunto productos de fisión, confirmaron la existencia de un reactor nuclear natural hace aproximadamente 2.000 millones de años^[128].

Como ya se ha comentado, en Oklo se cumplían las condiciones predichas por Kuroda que podían dar lugar a una reacción de fisión, ya que depósitos ricos en uraninita y con bajos contenidos en tierras raras estaban situados en una cuenca de arcillas inundada periódicamente por agua debido al clima ecuatorial de la zona. Según los estudios de datación posteriores, utilizando el método U-Pb, estos procesos ocurrieron hace $1,9\text{-}2,10^9$ años, estando los reactores operativos durante cerca de 800.000 años^[129].

Sin duda, el agua jugó un papel muy importante en dichos procesos. En ausencia de agua habría sido prácticamente imposible que se sustentasen las reacciones en cadena que

tuvieron lugar en los reactores. El agua retardó los neutrones que fueron generados desde el mineral de uranio de forma que pudiesen colisionar con otros átomos y fisiónarlos. En ausencia de agua, estos neutrones se moverían tan rápido que rebotarían y no producirían reacciones en cadena. Cuando el calor generado en dichas reacciones era demasiado elevado, el agua se transformaba en vapor de agua y las reacciones se ralentizaban, hasta que el agua se volvía a enfriar. Y así sucesivamente. Finalmente, las reacciones nucleares cesaron cuando la proporción de ^{235}U no fue lo suficientemente elevada.

Este hecho ha brindado a los científicos una oportunidad única para examinar los resultados de lo que podría considerarse como un experimento de cerca de 2 billones de años de duración. El llamado *fenómeno Oklo* es único, además, por la preservación del emplazamiento desde que tuvieron lugar los procesos de fisión; la cual fue posible debido a las condiciones altamente favorables para la estabilidad de la uraninita: la propia estabilidad geológica del emplazamiento, la presencia de arcillas que impermeabilizaron la zona de los reactores, y unas condiciones reductoras como consecuencia de la presencia de una gran cantidad de materia orgánica en el entorno^[130].

Desde su descubrimiento se han identificado un total de 14 reactores naturales en la zona, que han sido explotados prácticamente en su totalidad. Sin embargo, existe otro reactor localizado en un pequeño yacimiento de uranio en Bangombé, a unos 30 Km al SE de Oklo, casi sin explotar y sin ningún tipo de interés comercial, lo que ha hecho posible su utilización para fines científicos al ser considerado análogo natural de los almacenamientos geológicos de residuos radiactivos^[131]. Al estar próximo a la superficie, a unos 12 metros de profundidad y, por lo tanto, sometido a diversos fenómenos meteorológicos y climatológicos (*weathering*), es un ejemplo único para el estudio de los efectos producidos por dichos fenómenos a lo largo del tiempo sobre el material nuclear gastado^[132]. Además, el estudio de la distribución mineralógica de ciertos elementos análogos así como de su composición isotópica, puede suministrar una información muy valiosa acerca del comportamiento geoquímico de los productos de fisión y/o activación (radionucleidos) tras largos periodos de tiempo; es decir, sobre su posible retención en ciertas fases minerales y/o su posible migración a las formaciones geológicas del entorno^[132,133], tema de gran interés en los estudios sobre el confinamiento de residuos radiactivos.

El CIEMAT, a través de su colaboración con la Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, S.A. (ENRESA), tomó parte en los estudios que se llevaron a cabo dentro del proyecto de investigación europeo “*Oklo Natural Analogue: Phase II*” (1996-1999)^[134]. Como consecuencia de dicha colaboración, la División de Química del CIEMAT ha tenido acceso a más de una treintena de muestras pertenecientes a dos sondeos realizados, uno próximo y otro alejado de la zona del reactor de Bangombé, así como una muestra del término fuente (uraninita) de dicho reactor. Gracias a estas muestras podremos estudiar el comportamiento de las tierras raras en el escenario único de este reactor nuclear natural.

1.1.3.1. REEs como productos de fisión

En las reacciones de fisión producidas en los reactores nucleares naturales de Oklo se generaron grandes cantidades de elementos pertenecientes al grupo de las tierras raras.

El comportamiento y distribución isotópica de las REE fisiogénicas se considera relacionado con ciertas condiciones físico-químicas del reactor, tales como la temperatura a la que tienen lugar las reacciones nucleares (Lu), la fluencia neutrónica (Nd, Sm, Gd y/o Dy), y las composiciones físico-químicas del reactor^[135].

Elementos tales como La, Ce, Pr y Nd presentan altos rendimientos de fisión y algunos isótopos, como por ejemplo, ^{149}Sm y ^{155}Gd , tienen una elevada sección eficaz de captura neutrónica^[136]. Por lo tanto, las REE fisiogénicas y no-fisiogénicas encontradas en la zona de Oklo deberían presentar diferentes composiciones isotópicas.

Algunos autores han estudiado las curvas de rendimiento de los productos de fisión en varias zonas del reactor, observando una alta retención de REE en el núcleo^[137]. Esto es debido, en parte, a la diferencia relativamente pequeña que existe entre el radio iónico del U^{4+} y de las especies REE^{3+} , lo cual hace que las tierras raras sean compatibles con la estructura de la uraninita.

Sin embargo, también se ha observado la movilización de algunas tierras raras dentro y alrededor de algunas zonas de los reactores^[108,117,118,135,138,139].

1.1.3.2. Mecanismos de transporte y retención en el área de Oklo

El fenómeno que tuvo lugar en Oklo provocó la circulación de fluidos calientes y una intensa alteración en las proximidades de las rocas del entorno (areniscas). La circulación de estos fluidos se produjo a escala “local”, dado que el calor producido durante las reacciones nucleares, en torno a 300-500 °C, se disipaba a una distancia de 20 metros desde la zona del reactor^[140]. Estos fluidos causaron la disolución y alteración de la uraninita mientras el reactor estaba operativo.

La disolución y alteración de la uraninita continuó probablemente durante el posterior enfriamiento del reactor, el cual tuvo lugar a temperaturas más bajas, en torno a 100-300 °C. La alta salinidad de estos fluidos (> 23 % NaCl) podría haber aumentado la disolución de la uraninita, incluso bajo las condiciones fuertemente reductoras presentes en Oklo^[141].

Algunos autores estimaron que aproximadamente un 10 % del uranio presente se habría disuelto y movilizado desde la zona de los reactores, mientras que el resto habría permanecido en el reactor a pesar de la acción de los fluidos^[142]. Sin embargo, otras estimaciones indicaron que incluso hasta un 63 % de U podría haberse liberado durante o inmediatamente después de tener lugar las reacciones de fisión^[141].

En cualquier caso, aquellos elementos cuya estructura fuese compatible con la estructura de la uraninita (UO₂), tales como Ru, Rh, Pd, Te, Y, Nb, Tc, Bi, REEs, Zr y Th, habrían permanecido retenidos en el término fuente, y su posible migración a otras zonas del emplazamiento estaría estrechamente relacionada con la estabilidad de la estructura de la uraninita.

Se han llevado a cabo numerosos estudios para conocer el porcentaje de retención de los productos de fisión en la matriz de la uraninita^[109,137,143], obteniendo diferentes grados de retención y migración de los elementos anteriormente mencionados.

1.2. LAS TÉCNICAS DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Existen en el mercado diversas técnicas de Espectrometría de Masas aplicadas al análisis inorgánico, las cuales difieren, fundamentalmente, en la fuente de iones y el analizador de masas que incorporan.

Como fuente de iones podemos encontrar el plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), la fuente de impacto electrónico (*Electron Impact Mass Spectrometry, EIMS*), la ionización térmica (TIMS), la fuente de chispa (*Spark Source Mass Spectrometry, SSMS*), la emisión de iones secundarios (SIMS), el plasma inducido por microondas (*Microwave Induced Plasma Mass Spectrometry, MIP-MS*), la ionización por láser (*Laser Ionisation Mass Spectrometry, LIMS*), la desorción de campo (*Field Desorption Mass Spectrometry, FDMS*), el bombardeo con átomos rápidos (*Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry, FABMS*), etc... La elección de un sistema de ionización u otro depende fundamentalmente del tipo de analito y tipo de muestra analizada.

Dentro de las técnicas de espectrometría de masas, la más utilizada en la actualidad en el campo del análisis medioambiental es, sin duda alguna, la Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo. Esta técnica posee numerosas ventajas: permite analizar casi simultáneamente una gran cantidad de elementos, la preparación de la muestra es mínima excepto cuando existen interferencias isobáricas sobre el elemento a analizar, y el tiempo de análisis es de apenas unos minutos. Sin embargo, presenta una baja precisión debido principalmente a fluctuaciones del plasma y del sistema de introducción de muestra, y al uso habitual de analizadores de masa de cuadrupolo y sistemas de detección basados en multiplicadores de electrones.

Por su parte, la Espectrometría de Masas de Ionización Térmica, si bien presenta una serie de inconvenientes, tales como la dificultad de analizar elementos con elevado potencial de ionización, tiempos de análisis largos y la necesidad de realizar un laborioso tratamiento previo de muestra con el fin de aislar el elemento a analizar antes de introducirlo en el espectrómetro de masas, es la técnica más utilizada en la medida precisa de relaciones isotópicas en estudios geoquímicos y medioambientales.

Una de las principales ventajas de la Espectrometría de Masas es la posibilidad de llevar a cabo el análisis mediante la técnica de Dilución Isotópica. La Espectrometría de Masas con Dilución Isotópica (*Isotope Dilution Mass Spectrometry, IDMS*) es un *método primario de medida* y, por lo tanto, no precisa ni de materiales de referencia ni de estándares externos para determinar, de una manera exacta y precisa, la cantidad de sustancia presente en una muestra, independientemente de la matriz en la que esté contenida^[144,145]. No requiere la calibración del instrumento y permite establecer una cadena de trazabilidad entre el resultado y la magnitud del SI asignada a lo que se mide^[146].

1.2.1. Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo

La técnica de ICP-MS es una técnica muy poderosa y útil que permite llevar a cabo el análisis multielemental a nivel de trazas y ultra-trazas, así como el análisis isotópico, en una amplia variedad de matrices diferentes.

1.2.1.1. Fundamento de la técnica

Un plasma es un gas altamente ionizado y eléctricamente “cuasi” neutro que puede generarse mediante una descarga eléctrica con o sin electrodos (arco, chispa o descarga luminosa) o mediante el acoplamiento de la energía de un generador de microondas^[147]. El plasma de acoplamiento inductivo se obtiene mediante una descarga sin electrodos en un gas a presión atmosférica, generalmente argón, y se mantiene gracias a la acción de un campo magnético oscilante inducido por un generador de radiofrecuencia, habitualmente de 27,12 ó 40,68 MHz.

La energía electromagnética suministrada produce la aceleración de los electrones, que adquieren suficiente energía cinética como para que al colisionar con los átomos de argón éstos se ionicen. Los iones Ar^+ y los electrones describen trayectorias circulares debido al campo magnético y perpendiculares a éste. A presión atmosférica el recorrido medio libre de los electrones antes de colisionar con un átomo de argón es únicamente 10^{-3} mm, lo que da lugar a un calentamiento del plasma por efecto Joule, llegando a alcanzar temperaturas máximas del orden de 8000-10000 K. Este proceso va acompañado de una fuerte intensidad luminosa radiante.

El proceso de ionización

Los átomos de la muestra representan únicamente una proporción igual o menor de 10^{-6} de la población atómica total del plasma. El paso de la muestra a través del centro del plasma se produce en unos pocos milisegundos y, una vez atomizada, los átomos se ionizan debido a las altas temperaturas. El grado de ionización depende del potencial de ionización del átomo y de los constituyentes mayoritarios del plasma, principalmente

electrones, iones argón (Ar^+), átomos de argón en estado fundamental (Ar^0), átomos de argón excitados (Ar^*), moléculas de argón ionizadas (Ar_2^+) y neutras (Ar_2^0).

La temperatura que se alcanza en el canal central es lo suficientemente elevada como para dar lugar a una completa ionización de la mayoría de los elementos y un nivel de ionización significativo para elementos con elevado potencial de ionización. Todos aquellos elementos cuyo primer potencial de ionización esté por debajo de 7 eV estarán totalmente ionizados; entre 7 y 8 eV se ionizarán en un 90 %, y para potenciales mayores el grado de ionización decae de forma exponencial llegando a ser próximo al 10 % para elementos con potenciales de 11 eV y superiores^[148]. En el caso de los lantánidos, el grado de ionización oscila entre un 90 y un 100 %.

Además, aquellos elementos cuyo segundo potencial de ionización sea bajo, por ejemplo, alcalino-térreos, lantánidos, actínidos, etc..., pueden dar lugar a iones doblemente cargados (M^{2+}), aunque su formación puede controlarse variando las condiciones de trabajo. En cualquier caso, no suelen ser superiores al 2 %.

1.2.1.2. Partes básicas del instrumento

Los principales componentes de un ICP-MS de cuadrupolo se muestran en la Figura 3. Se distinguen la fuente de iones, el sistema de introducción de muestras, la interfase de extracción, el sistema de aceleración y enfoque, el analizador de masas y el detector.

Fuente de iones

El plasma se genera y fluye a través de un conjunto de tres tubos concéntricos de cuarzo denominado antorcha. Puede tener diversas configuraciones, como por ejemplo el tipo Greenfield^[149] o el tipo Fassel^[150]. La Figura 4 muestra un dibujo de una antorcha convencional.

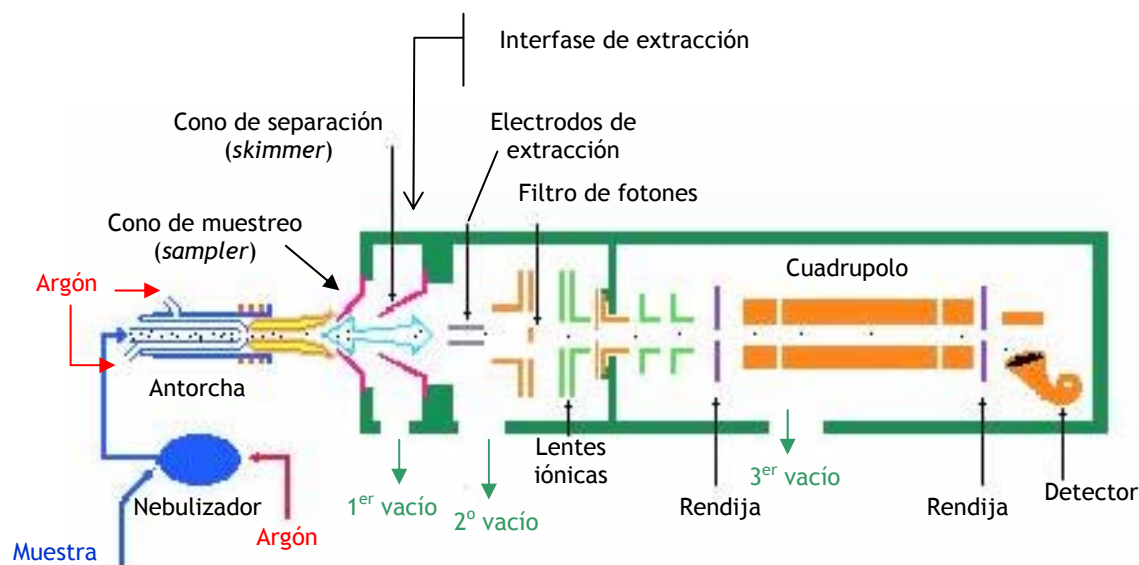


Figura 3. Esquema general de un ICP-MS de cuadrupolo.

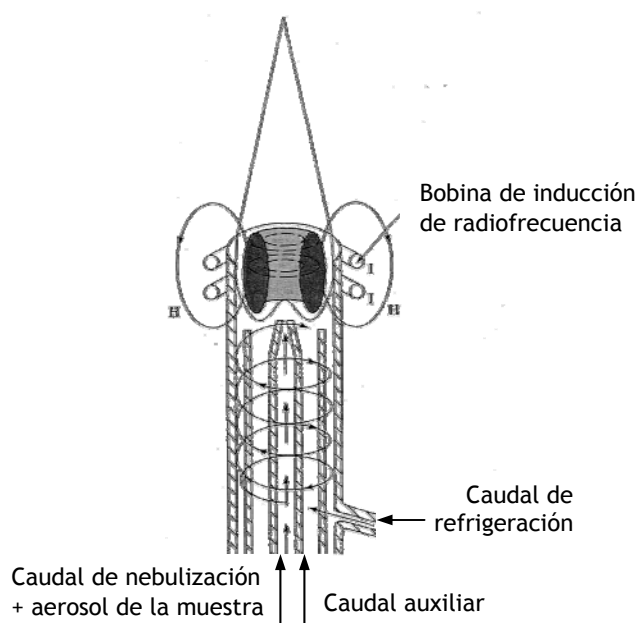


Figura 4. Esquema de la antorcha del ICP^[150].

A través del canal externo se introduce el caudal de refrigeración de la antorcha para prevenir que ésta se funda debido a las altas temperaturas generadas. Este caudal constituye el mayor aporte de gas al plasma ($10 - 15 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$). A través del canal interno se introduce un caudal auxiliar de argón ($1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$, aprox.) que centra el plasma y evita que

se disperse. Y finalmente, a través del canal central, denominado inyector, se introduce el caudal de nebulización ($0,8 - 1,3 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$) junto con la muestra en forma de aerosol. Debido al pequeño diámetro del inyector, este caudal es suficiente para producir un chorro de gas de alta velocidad que incide en la base del plasma originando una zona fría rodeada por gas más caliente, a unos 10.000 K aproximadamente, permitiendo de esta manera la introducción de muestras al plasma.

La entrada del gas en cada una de las regiones anulares que quedan entre los tubos concéntricos de la antorcha se produce tangencialmente, dando lugar a la formación de un caudal “*cuasi-laminar*”. Esta forma de introducción del gas portador de la muestra origina un medio ideal para la posterior desolvatación, volatilización, disociación, excitación e ionización de las muestras gracias al gradiente térmico producido en el canal central.

Sistema de introducción de muestra

La introducción de la muestra en el ICP-MS es una de las etapas más críticas. Existe una gran variedad de sistemas de introducción de muestras, pudiendo introducir directamente muestras sólidas, líquidas o gaseosas (Figura 5). Lo más habitual, sin embargo, es la introducción de muestras en disolución.

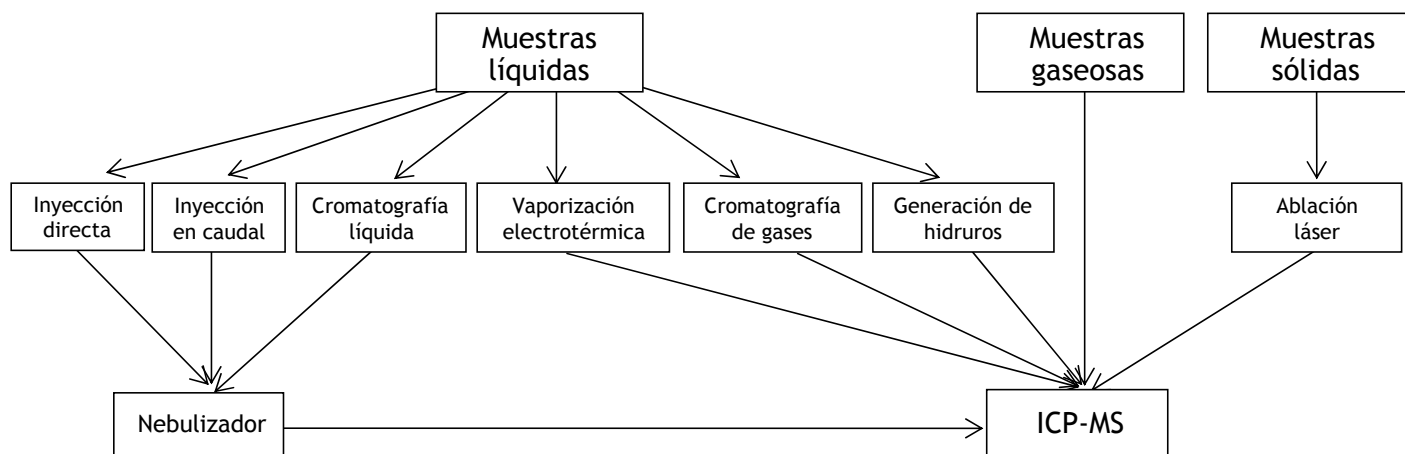


Figura 5. Principales métodos de introducción de muestras al ICP-MS.

La selección del sistema de introducción de muestra más apropiado depende de diversos factores, tales como tipo de muestra (sólida, líquida o gaseosa), matriz en la que está contenida, concentraciones o rango de concentración de los elementos a determinar, grado de exactitud y precisión requeridos, y cantidad de muestra disponible^[147].

En general, la forma más común de introducir *muestras líquidas* en el plasma es en forma de aerosol, a través de la corriente del gas de nebulización. El aerosol se genera mediante la *nebulización neumática* convencional, que puede ser de caudal concéntrico^[151] (Meinhard), cruzado y de tipo Babington.

Una corriente de gas a gran velocidad produce la formación de partículas de pequeño tamaño, que son dispersadas desde la solución de analito. Las partículas de gran tamaño se eliminan mediante una *cámara de nebulización*, que sólo deja pasar al plasma partículas con diámetro inferior a $10\ \mu\text{m}$ ^[152]. Esto se traduce en una pérdida del 99 % de la disolución de la muestra, aproximadamente. Es por ello que la eficacia de los nebulizadores neumáticos oscila entre el 1 y el 3 %, aunque poseen una estabilidad razonable. Esta eficacia puede incrementarse de forma notable, del orden de 50 veces, mediante la utilización de un *nebulizador ultrasónico* (*Ultrasonic Nebuliser, USN*), siendo su eficiencia independiente del caudal de gas. Es decir, una mayor cantidad de analito podrá ser transportada al ICP con un caudal de nebulización menor que con un nebulizador neumático. Esto produce un importante aumento de la sensibilidad y mejores límites de detección. Sin embargo, debido a que una mayor cantidad de disolvente llega al plasma, es necesario que el aerosol sea desolvatado previamente para evitar la sobrecarga del plasma y su posible extinción.

En los últimos años se han desarrollado una serie de micronebulizadores, tales como el de alta eficacia (*High-Efficiency Nebuliser, HEN*)^[153], el microconcéntrico (*Micro-Concentric Nebuliser, MCN*)^[154], el nebulizador de inyección directa (*Direct Injection Nebuliser, DIN*)^[155] y el de inyección directa de alta eficacia (*Direct Injection High-Efficiency Nebuliser, DIHEN*)^[156], los cuales han conseguido mejorar notablemente la eficacia de la etapa de nebulización, los límites de detección, el efecto memoria, los tiempos de respuesta y la precisión. Y, además, requieren una menor cantidad de muestra, del orden de $100\ \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, frente a los $1\text{-}2\ \text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de los nebulizadores convencionales.

Las muestras en estado gaseoso se introducen directamente al ICP-MS. El nebulizador y la cámara de nebulización se reemplazan por un dispositivo de mezcla y dilución de los gases que intervienen en el análisis (muestra, argón y gases de calibración).

En el caso de muestras sólidas, la *ablación por láser* (*Laser Ablation, LA*) es la principal técnica para su introducción directa en el plasma. Un láser pulsado de alta frecuencia es enfocado sobre la muestra sólida, convirtiendo la energía fotónica en energía térmica (cinética). Esta interacción da lugar a la vaporización y arranque del material de la superficie del sólido; el cual, con ayuda de una corriente de argón, es arrastrado hacia el ICP-MS.

Interfase de extracción

Dado que el ICP opera a presión atmosférica y que los analizadores de masas requieren para su funcionamiento alto vacío (del orden de 10^{-5} torr), los iones generados deben ser extraídos a una presión intermedia (aproximadamente 10^{-2} - 10^{-3} torr), antes de ser introducidos en el analizador de masas. La cámara donde los iones se someten a dicho vacío intermedio se denomina interfase de extracción, que es el espacio comprendido entre dos conos concéntricos, generalmente de níquel.

El plasma incide directamente sobre el primero de los conos, denominado cono de muestreo o *sampler*, el cual se encuentra refrigerado con agua. Los iones pasan a través de su orificio central, de 1 mm de diámetro interno, debido al gradiente de presión existente a ambos lados del mismo.

Cuando los iones se difunden en el vacío de la interfase sufren una expansión adiabática y originan un chorro supersónico, cuyo canal central pasa a través del segundo cono, denominado cono de separación o *skimmer*, de un diámetro interno menor (entre 0,5 y 0,7 mm). La distancia entre ambos conos suele oscilar entre 2 y 10 mm. Una vez atravesado el segundo cono, la velocidad lineal de todos los iones es la misma, siendo su energía cinética función de su *relación masa/carga* (m/z).

Sistema de aceleración y enfoque

El enfoque de los iones se realiza mediante un sistema de lentes electrostáticas, colocadas inmediatamente detrás del *skimmer*. Se trata de superficies equipotenciales que coliman y focalizan el haz de iones. Cuando una partícula cargada pasa a través de estas superficies sufre aceleraciones o deceleraciones, y su trayectoria puede resultar curvada, provocando un efecto de enfoque.

Sistema analizador de masas

Los *sistemas analizadores de masas* diferencian o resuelven un haz de iones de masa m de otro de masa $m + \Delta m$ muy próximos (acción dispersiva) y maximizan sus intensidades (acción de enfoque).

Existen en el mercado varios tipos de analizadores de masas: filtros de masas cuadrupolares, analizadores de sector magnético y analizadores de tiempo de vuelo. El ICP-MS con el que se ha llevado a cabo el trabajo experimental recogido en esta Memoria posee un analizador de masas de cuadrupolo.

En un filtro de masas de cuadrupolo los iones son separados según su relación m/z mediante un campo eléctrico cuadrupolar de elevada frecuencia. Este dispositivo está formado por cuatro electrodos cilíndricos alineados paralelamente entre sí y equidistantes. Cada par de electrodos opuestos está conectado eléctricamente. El potencial aplicado a cada pareja tiene dos componentes, una constante (U) que es un potencial de corriente continua de signo positivo para un par y negativo para el otro; y un potencial de radiofrecuencia de la forma $V \cdot \cos \omega t$, con la misma amplitud para ambos pares de electrodos pero con un desfase de 180° . Por lo tanto, las funciones resultantes serán:

$$V_v = U + V \cdot \cos \omega t \quad (\text{Ec. 1})$$

$$V_h = -(U + V \cdot \cos \omega t) \quad (\text{Ec. 2})$$

El potencial de radiofrecuencia provoca que los iones oscilen perpendicularmente al eje del campo eléctrico. Para unas intensidades U , V y una frecuencia ω dadas, únicamente los iones con una relación masa/carga determinada pasarán por el espacio

conformado por las cuatro barras polares siguiendo trayectorias estables que les conducirán al detector. Como las trayectorias de las demás masas son inestables no alcanzarán el detector y serán desviadas.

La resolución de los analizadores de cuadrupolo depende de dos factores:

- Tiempo de residencia de los iones dentro del cuadrupolo, que suele ser de unos 20 μ s y se corresponde con el tiempo mínimo de medida por masa.
- Geometría del cuadrupolo; es decir, longitud y distancia de los electrodos.

Las principales ventajas de este analizador de masas son su menor coste, menor tamaño, mayor velocidad de barrido, y simplicidad de construcción y manejo. Su principal desventaja es, sin embargo, su limitado poder de resolución ($m/\Delta m = 300 - 400$), aunque es el sistema más empleado en espectrometría de masas inorgánica.

Detectores en ICP-MS

Tras los procesos de ionización y separación, el objetivo final del análisis es la medida de la intensidad de las corrientes iónicas obtenidas. Los sistemas de detección más ampliamente utilizados son el detector de Faraday y el multiplicador de electrones.

- Detector de Faraday:

Es un dispositivo muy sencillo, formado por una caja metálica en la que se produce el impacto de los iones a detectar y a la que se conecta un dispositivo medidor de corriente. Este detector neutraliza los iones que impactan sobre él mediante un intercambio de electrones. En el caso de iones cargados positivamente el detector libera electrones y en el caso de iones negativos se produce una captura de electrones; cediéndose o captándose, respectivamente, un electrón por cada carga que llega. Finalmente, los electrones transferidos, en uno u otro sentido, se miden como una corriente eléctrica.

La principal ventaja de este detector es que la corriente medida es directamente proporcional al número de iones y al número de cargas por ión. Además, su respuesta es independiente de la energía, de la masa y de la naturaleza química de los iones, y es un sistema que permanece constante durante largos periodos de tiempo.

Sin embargo, posee una baja sensibilidad, siendo la corriente mínima detectable del orden de 10^{-15} A. Otro inconveniente es el tiempo de respuesta, que impide la medida de señales que varíen rápidamente, tales como las señales transitorias generadas mediante sistemas de inyección en caudal (*Flow Injection Analysis, FIA*), vaporización electrotérmica (*Electrothermal Vaporisation, ETV*) o ablación por láser.

- Multiplicadores de Electrones Secundarios:

Están compuestos por una serie de electrodos sucesivos llamados dínodos colocados en cascada a potenciales crecientes. Cada ión que llega al detector choca con el primer dínodo originando la emisión de un número elevado de electrones secundarios que incidirán sobre el segundo dínodo. El proceso de multiplicación se repite sucesivamente en los demás dínodos, obteniéndose una amplificación de la señal del orden de 10^6 - 10^9 electrones por cada ión incidente.

Entre las principales ventajas de este tipo de detectores destacan su gran sensibilidad (presenta una señal mínima detectable del orden de 10^{-18} A) y su elevada velocidad de respuesta (tiempos de respuesta inferiores a 50 ns).

En cuanto a sus desventajas, una de las más importantes es que su respuesta es dependiente de la masa, carga, energía y naturaleza química de los iones que llegan. Además, requieren alto vacío y poseen una vida limitada.

Existe, además, una variante de los multiplicadores de electrones conocida como *Channeltron* que posee un dínodo continuo. Estos detectores permiten ganancias del orden de 10^8 y poseen una elevada sensibilidad. Son resistentes a su exposición a presión atmosférica y no requieren presiones de trabajo tan bajas como los multiplicadores de electrones de dínodos discretos. Son de pequeño tamaño y, aunque su vida útil también es limitada, es algo mayor que los anteriores.

1.2.1.3. Aplicaciones más relevantes

La principal aplicación de la técnica de ICP-MS ha sido y continúa siendo el análisis multielemental a nivel de trazas y ultratrazas, en una gran variedad de matrices, tales como aguas^[157,158], suelos^[159,160], sedimentos^[161, 162], muestras biológicas^[163], alimentos^[164], etc...

Sin embargo, el número de sus aplicaciones continúa creciendo debido a los enormes avances y desarrollos instrumentales. Sin duda, la posibilidad de acoplar el instrumento a diversos sistemas cromatográficos, tales como cromatografía líquida de alta eficacia (*High Performance Liquid Chromatography, HPLC*), cromatografía de gases (*Gas Chromatography, GC*), electroforesis capilar (*Capillary Electrophoresis, CE*) o cromatografía iónica (*Ion Chromatography, IC*), ha proporcionado una mayor versatilidad a la técnica, permitiendo llevar a cabo interesantes estudios en especiación de metales pesados en aguas^[165,166], sedimentos^[167], alimentos^[168], plantas^[169], etc....

Asimismo, la posibilidad de llevar a cabo la medida de relaciones isotópicas mediante esta técnica ha permitido la determinación de radionucleidos de vida larga en residuos radiactivos^[170,171], aguas^[172,173], suelos^[174,175], sedimentos^[176], orina^[177], etc...; así como la detección de variaciones en la composición isotópica de ciertos elementos, tales como U, Pb y Sr, en diversos emplazamientos^[159,178].

Además, combinando la técnica de ICP-MS con el empleo de la dilución isotópica como método absoluto de medida, se ha conseguido llevar a cabo la medida precisa de especies organometálicas en sedimentos^[179,180], aguas^[181], muestras biológicas^[182,183], alimentos^[184], etc..., así como la certificación de diversos materiales de referencia^[185,186], entre otras aplicaciones.

1.2.2. Espectrometría de Masas de Ionización Térmica

La técnica de TIMS se caracteriza principalmente por el método mediante el cual tiene lugar el proceso de ionización: calentando la muestra a analizar en la superficie de un filamento^[187,188].

1.2.2.1. Fundamento de la técnica

En la superficie de un filamento metálico de algo menos de 1 mm de ancho y 0,03 mm de espesor se depositan del orden de ng o µg de una disolución de la muestra a analizar. Mediante un procedimiento adecuado se evapora el disolvente y la muestra queda depositada en forma de fina película sobre el filamento.

Una vez en el interior del espectrómetro, al calentar el filamento en atmósfera de alto vacío se produce la evaporación de las moléculas de la muestra. Posteriormente, al aumentar la temperatura tiene lugar el choque de las moléculas en fase vapor con dicho filamento, generándose iones del elemento deseado (ionización).

Los materiales más utilizados en la fabricación de filamentos son el renio y el tántalo debido a su elevada función de trabajo (5,1 y 4,19 eV, respectivamente)^[189], a su alto punto de fusión (3180 y 2996 °C) y a su inercia química.

Según la teoría de *Langmuir-Saha*^[188], para compuestos con potenciales de ionización bajos y materiales con funciones de trabajo elevadas se generarán altas corrientes de iones positivos (*Positive Thermal Ionization Mass Spectrometry, PTIMS*), mientras que para sustancias con elevada afinidad electrónica y materiales con baja función de trabajo se producirán intensas corrientes de iones negativos (*Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry, NTIMS*). Sin embargo, estas premisas sólo pueden utilizarse de modo orientativo, ya que únicamente son válidas para filamentos de metales extremadamente puros y con una superficie homogénea. En la práctica no siempre se cumple ya que:

- La superficie del filamento no suele ser totalmente homogénea.

- Se producen fenómenos de reflexión elástica cuando se aproximan las partículas neutras a la superficie caliente del filamento.
- Pueden producirse iones poliatómicos procedentes de los óxidos del elemento.
- Las especies pueden reaccionar con la superficie del filamento, aunque ésta sea teóricamente inerte.
- La función de trabajo del filamento puede variar a lo largo del análisis como consecuencia de la formación de monocapas en su superficie.
- Si en la muestra están presentes varios compuestos con temperaturas de ebullición y potenciales de ionización diferentes, la especie más volátil y fácilmente ionizable puede producir la supresión de la ionización de las otras especies, además de interferencias isobáricas. Por ello es necesario realizar una etapa de purificación de la muestra previa al análisis por TIMS.

1.2.2.2. Partes básicas del instrumento

La fuente de ionización

La fuente está compuesta básicamente por un sistema de filamentos donde tiene lugar la ionización y un sistema de rendijas que acelera y enfoca el haz de iones generado.

En TIMS se denomina filamento a una cinta estrecha de metal cuya superficie se cubre con la muestra a analizar (filamento de evaporación) o sobre la que chocan átomos, moléculas o iones de dicha muestra (filamento de ionización). Los filamentos se pueden disponer de dos maneras, con una configuración de filamento simple o de filamento múltiple. La elección de una configuración u otra depende del tipo de elemento que se desee analizar; es decir, de su potencial de ionización o afinidad electrónica y de la presión de vapor del compuesto presente en el filamento.

- Configuración de filamento simple:

Al utilizar una fuente de filamento simple, éste se coloca paralelo a las rendijas de aceleración. La muestra se deposita en un único filamento sobre el que tienen lugar ambos

procesos, de evaporación y de ionización, dando lugar a la formación de los iones en fase gas M^+ o M^- a partir del sólido MX (Figura 6):

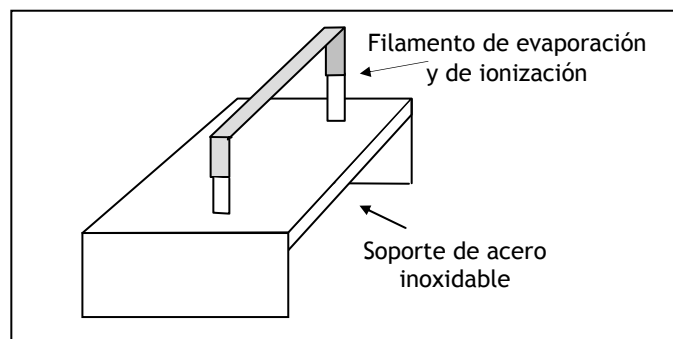


Figura 6. Esquema de la configuración de filamento simple.

Esta configuración se suele emplear para elementos con bajo potencial de ionización en los que la temperatura que debe alcanzar el filamento para lograr la ionización es menor o igual a la temperatura a la que tiene lugar la evaporación del compuesto analizado. De no ser así, se produciría la evaporación del elemento sin lograr su ionización, resultando entonces imposible su detección.

- Configuración de filamento múltiple:

Se distinguen dos tipos de configuraciones: las fuentes de filamento doble y las de filamento triple, siendo esta última la más utilizada. Como puede apreciarse en la Figura 7, dos filamentos, F1 y F2, se disponen lateral y simétricamente (filamentos laterales o de evaporación) y un tercer filamento, F3, se sitúa entre ambos (filamento central o de ionización). Las fuentes de filamento doble sólo poseen un filamento de evaporación.

La ventaja principal de esta configuración es que permite controlar separadamente los procesos de evaporación e ionización. La muestra se deposita en los filamentos laterales y se evapora a una temperatura lo suficientemente baja como para que se produzca una evaporación lenta y estable. Posteriormente, el vapor molecular o atómico producido se ioniza sobre el filamento central que está a una temperatura mucho mayor para conseguir una eficiencia de ionización elevada.

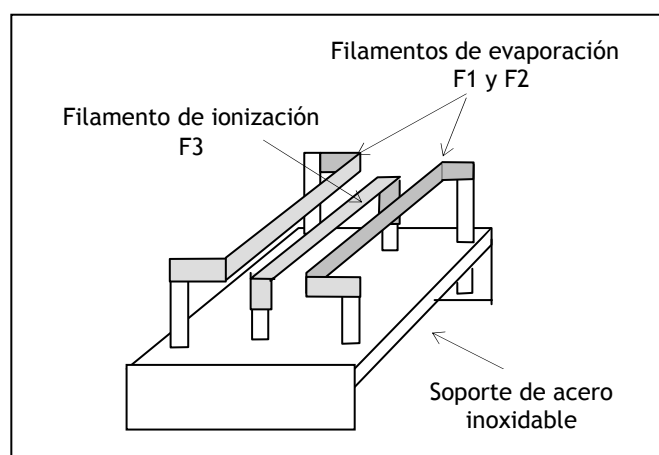


Figura 7. Esquema de la configuración de filamento múltiple.

Este tipo de configuración suele aplicarse a elementos con elevado potencial de ionización o baja afinidad electrónica, cuando la especie analizada posee una temperatura de evaporación baja.

En ambos tipos de configuraciones las muestras son preparadas a partir de la disolución de una sal (cloruro, nitrato, etc...) o de un óxido del elemento a estudiar. Una vez depositada la muestra se introduce en el espectrómetro de masas, donde tienen lugar los procesos de evaporación y de ionización, generándose un haz de iones que posteriormente pasa al sistema de aceleración y enfoque, ya explicado anteriormente, donde se homogeneiza antes de entrar en el sistema analizador.

Activación de la ionización

Cuando el elemento a analizar tiene un alto potencial de ionización (en el caso de PTIMS) o una baja afinidad electrónica (NTIMS) su ionización es bastante deficiente. Sin embargo, ésta puede mejorarse añadiendo unas sustancias denominadas activadores de la ionización y utilizando una serie de procedimientos específicos para depositar la muestra en el filamento en función del elemento analizado^[190]. El activador más empleado en PTIMS es la combinación de gel de sílice y ácido fosfórico. Otros ejemplos de activadores son el grafito o el polvo de platino.

No está muy claro cuál es el papel que desempeñan estos activadores en el proceso de ionización. *Heumann y col.* propusieron que el aumento en la eficiencia de la ionización era debido a una modificación en la función de trabajo de la superficie metálica, a una variación de la temperatura de evaporación de la muestra, o bien a la acción simultánea de ambos efectos^[191]. Sin embargo, *Huett y col.* demostraron posteriormente que, al utilizar activadores, la formación de los iones no se produce en la superficie del filamento metálico, sino en la superficie de la mezcla activadora^[192]. Por lo tanto, la función de trabajo del material del filamento no sería un factor crítico cuando se utilizan activadores, ya que éste se utiliza únicamente para calentar el sistema activador/muestra. Sí es importante, sin embargo, la naturaleza del filamento en cuanto a su reactividad ya que, según los autores, una pequeña cantidad del metal se incorpora al sistema activador/muestra. La presencia de estos metales modifica las características del activador, disminuyendo sus propiedades de emisión.

Por lo general, los compuestos activadores presentan una estructura esponjosa al evaporarse, siendo su superficie específica mayor que la del filamento sin activar. Esto permite la formación de depósitos más finos y homogéneos. Además, los activadores suelen ser compuestos refractarios, malos conductores de la electricidad y del calor, con lo cual se pueden alcanzar temperaturas lo suficientemente altas para que tenga lugar la ionización sin que se produzca la evaporación de la muestra.

Sistema analizador y sistema de detección

El analizador que posee la gran mayoría de los espectrómetros de masas de ionización térmica es de sector magnético y tanto la dispersión como el enfoque se realizan mediante la aplicación de un campo magnético.

Dicho campo magnético es generado por una corriente de intensidad variable y separa los iones en base a su relación m/z ; por lo tanto el radio de curvatura descrito estará en función del campo magnético aplicado. Sólo aquellos iones cuyo radio de curvatura coincida con el del sector magnético alcanzarán el detector.

Para la medida de la intensidad de las corrientes iónicas generadas el instrumento dispone de un detector de caja de Faraday, similar a los empleados en ICP-MS.

1.2.2.3. Aplicaciones más relevantes

La técnica de TIMS ha sido y está siendo utilizada en una gran variedad de disciplinas, siendo destacables sus aplicaciones en metrología y geocronología, así como en estudios de alteraciones isotópicas, migración de radioisótopos, y determinación de metales pesados en el medioambiente. Sin embargo, en la actualidad el uso de esta técnica ha sido en muchos casos reemplazado por los modernos equipos de ICP-MS.

Dado que un espectrómetro de masas es un instrumento metrológico de primer orden, esta técnica se ha utilizado para la determinación de valores precisos de pesos atómicos^[193], composiciones isotópicas^[17] y ciertas constantes fundamentales^[194], tales como la constante universal de los gases, la constante de Faraday y el número de Avogadro. Asimismo, también se ha empleado para llevar a cabo la certificación de materiales de referencia^[195,196].

En geocronología se han publicado un gran número de trabajos, utilizando los métodos de datación U-Pb^[197,198], U-Th^[199], Rb-Sr^[200,201], Sm-Nd^[18,19,20], etc...

También destacan los trabajos sobre alteraciones isotópicas^[178,137], determinación de radionucleidos de vida larga^[202,203], migración/retención de radionucleidos en estudios relacionados con el almacenamiento de residuos radiactivos^[204,205], determinación de metales pesados y otros elementos en muestras de interés medioambiental^[206-208], trazadores en aplicaciones biomédicas^[209], etc...

1.2.3. Interferencias en Espectrometría de Masas

La presencia de interferencias es uno de los principales problemas en Espectrometría de Masas, y por ello desde el inicio de esta técnica han sido ampliamente estudiadas y tratadas de eliminar o, al menos, minimizar. Dichas interferencias pueden agruparse en dos categorías: interferencias *espectroscópicas* e interferencias *no espectroscópicas* ^[210].

Dado que para llevar a cabo el análisis mediante TIMS es preciso realizar una etapa de separación o purificación previa, las principales interferencias que nos encontraremos en este tipo de análisis serán las interferencias espectroscópicas de tipo solapamiento isobárico. Es por ello que este apartado sobre interferencias en espectrometría de masas ha sido redactado orientándolo hacia el análisis mediante ICP-MS.

1.2.3.1. Interferencias espectroscópicas

Las interferencias espectroscópicas tienen lugar cuando una especie iónica tiene la misma relación *masa/carga* (m/z) que el ión analito a determinar. Este tipo de interferencias se puede dividir, a su vez, en cuatro categorías: interferencias isobáricas, interferencias poliatómicas, interferencias debidas a la formación de óxidos refractarios e interferencias debidas a la formación de iones doblemente cargados. A continuación se explicará brevemente cada una de ellas.

Interferencias isobáricas

Un solapamiento isobárico tiene lugar cuando en una muestra dos elementos distintos presentan isótopos de igual masa. En general, las dos masas pueden diferir en una pequeña cantidad (0,005 m/z). Sin embargo, esta diferencia no puede ser resuelta con el analizador de masas de cuadrupolo usado habitualmente en los equipos ICP-MS. Este problema podría minimizarse utilizando analizadores de masas de sector magnético, mucho más caros que los cuadrupolares.

La mayor parte de los elementos del sistema periódico poseen uno, dos e incluso tres isótopos libres de interferencias isobáricas. Una excepción la encontramos en el indio, el cual presenta solapamiento isobárico en sus dos isótopos estables. El ^{113}In se ve interferido por el ^{113}Cd , y el ^{115}In por ^{115}Sn .

Por regla general, los isótopos de masas altas tienen menos interferencias, y a medida que disminuye la masa aumentan las interferencias. Por debajo de la masa 36 no se producen solapamientos isobáricos. Y, además, las masas pares no suelen presentar interferencias.

En principio, los solapamientos isobáricos pueden corregirse eligiendo otro isótopo del elemento que esté libre de interferencias. En el caso de que esta alternativa no sea posible es necesario recurrir a correcciones matemáticas, empleando otro isótopo del elemento interferente que a su vez esté libre de interferencias. Además, dado que este tipo de interferencias son totalmente predecibles a partir de las tablas de abundancias isotópicas relativas, el software de la mayoría de los equipos suele corregirlas automáticamente, siempre y cuando se mantengan las relaciones isotópicas naturales. Sin embargo, es preciso señalar que dichas correcciones conllevan un aumento en la incertidumbre de la determinación final, la cual debe ser convenientemente calculada.

En TIMS algunos de los casos de solapamiento isobárico se resuelven en el propio proceso de ionización, ya que a la temperatura de evaporación, ionización y medida del elemento deseado, el elemento interferente no ha comenzado a evaporarse y, por lo tanto, a interferir en la medida.

En el caso concreto de los lantánidos, todos los elementos excepto el europio y los monoisotópicos (Tb, Ho, Tm) presentan interferencias isobáricas entre sus distintos isótopos (Tabla 3). Es por ello que en algunos casos es necesaria la separación previa de los analitos a determinar.

Además de los solapamientos isobáricos entre elementos presentes en una muestra o en los ácidos empleados en su preparación, destacan también las debidas al gas plasmógeno argón, así como a las impurezas que le acompañan (Xe y Kr). Por lo tanto, no es posible cuantificar ningún isótopo de m/z 40 (K y Ca), ya que coincide con el isótopo mayoritario del Ar, con 99,60 % de abundancia relativa.

Interferencias poliatómicas

Este tipo de interferencias es más difícil de predecir que los solapamientos isobáricos. Los iones interferentes resultan de una combinación de dos o más especies atómicas presentes en el plasma, en la matriz de la muestra o en la atmósfera, como por ejemplo $^{40}\text{Ar}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$, $^{16}\text{O}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, etc... Suele presentarse a masas superiores a 82.

La presencia de interferencias poliatómicas depende de muchos factores, siendo los más importantes la geometría del sistema de extracción (interfase), los parámetros de trabajo del plasma y del sistema de nebulización y, sobretodo, la matriz de la muestra y la naturaleza de los ácidos empleados en el tratamiento^[211].

Para el agua desionizada, los iones poliatómicos principales tienen lugar a relaciones m/z 56 ($^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$), 42 ($^{40}\text{Ar}^1\text{H}_2$) y 80 ($^{40}\text{Ar}_2$). Sin embargo, las muestras que se introducen en el plasma suelen estar ligeramente aciduladas debido a tratamientos para su preservación, digestión, etc... La elección de dichos ácidos ha de ser muy cuidadosa ya que condiciona el número y tipo de interferencias poliatómicas presentes. Por ejemplo, si se utiliza HNO_3 los picos de iones poliatómicos son muy parecidos a los del agua desionizada. Si se utiliza HCl ó H_2SO_4 el espectro es más complejo.

Asimismo, muchas de estas interferencias son originadas debido al oxígeno e hidrógeno provenientes de la disociación del vapor de agua de las soluciones. Por lo tanto, es conveniente reducir la cantidad de vapor de agua presente en el plasma.

Con respecto a la matriz de la muestra, ciertos elementos presentes en la misma pueden combinarse formando iones poliatómicos que interfieran isobáricamente con los isótopos del elemento estudiado. Es por ello que la determinación de elementos tales como ^{56}Fe , ^{40}Ca , ^{39}K , ^{24}Mg , ^{75}As , ^{80}Se , ^{52}Cr , ^{51}V , etc... presenta una gran dificultad o incluso, en algunos casos, no es posible llevarla a cabo con un ICP-MS de cuadrupolo.

En algunos casos estas interferencias pueden corregirse mediante el análisis de blancos. En otros, sin embargo, es necesaria la elección de otro isótopo de medida del analito a determinar.

Interferencias debidas a la formación de óxidos refractarios

La formación de especies del tipo MO^+ , MO_2^+ y MO_3^+ tiene lugar como resultado de una disociación incompleta de la matriz de la muestra o de una recombinación de iones en la cola del plasma. En general, el nivel de formación de óxidos que cabe esperarse se puede predecir a partir de la energía de enlace M-O del elemento referido, pero no suele exceder del 1,5 % para la mayoría de los elementos. Por otro lado, las condiciones de operación del plasma pueden afectar a la relación MO^+/M^+ (especie óxido con respecto al elemento): a menor caudal de gas de nebulización y mayor potencia de radiofrecuencia, menor será la cantidad de óxidos presentes^[212]. Sin embargo, estas condiciones podrían favorecer la formación de especies doblemente cargadas, como veremos a continuación.

El oxígeno es introducido en el plasma en forma de vapor de agua y microgotas de agua producidos en el nebulizador, y debido al aire que circunda al plasma. El agua que acompaña a la muestra produce una disminución de la temperatura del plasma debido a que parte de la energía es utilizada para disociar estas moléculas. Este hecho produce un cambio significativo en el equilibrio del plasma.

Uno de los problemas más serios de este tipo de interferencias es, precisamente, la formación de óxidos de tierras raras ligeras que pueden causar interferencias isobáricas importantes en las tierras raras pesadas, debido a las altas energías de enlace REE-O (Tabla 5). De hecho, algunos autores han observado la formación de hasta un 30 % CeO^+ ^[213], aunque dicho valor es inusualmente elevado.

<i>M</i>	<i>E_{enlace} M-O (kJ·mol⁻¹)</i>	<i>M</i>	<i>E_{enlace} M-O (kJ·mol⁻¹)</i>	<i>M</i>	<i>E_{enlace} M-O (kJ·mol⁻¹)</i>
<i>Ba</i>	562 (13)	<i>Sm</i>	565 (13)	<i>Ho</i>	611 (17)
<i>La</i>	799 (4)	<i>Eu</i>	479 (10)	<i>Er</i>	615 (13)
<i>Ce</i>	795 (8)	<i>Gd</i>	719 (10)	<i>Tm</i>	502 (13)
<i>Pr</i>	753 (13)	<i>Tb</i>	711 (13)	<i>Yb</i>	397 (17)
<i>Nd</i>	703 (13)	<i>Dy</i>	607 (17)	<i>Lu</i>	678 (8)

Tabla 5. Energías de enlace para las especies Ba-O y REE-O^[189].

A su vez, el bario, un elemento relativamente abundante en la mayoría de las matrices geológicas, forma especies BaO^+ y BaOH^+ que interfieren isobáricamente con algunas LREEs, desde m/z 146 a 155 (del Nd al Gd). Para todos estos elementos, excepto para el Eu, es posible encontrar un isótopo libre de interferencias. En el caso del europio, el isótopo ^{151}Eu está interferido por $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}$, $^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}$ y $^{134}\text{Ba}^{17}\text{O}$, y el isótopo ^{153}Eu por $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}$, $^{136}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}$, $^{136}\text{Ba}^{17}\text{O}$ y $^{135}\text{Ba}^{18}\text{O}$. En este caso, será preciso realizar una corrección, con su incertidumbre correspondiente, de la contribución de las especies de bario al isótopo de Eu medido. Aunque, sin duda, la mejor y más efectiva manera de minimizar interferencias de este tipo es mediante la separación química del analito de la matriz de la muestra o, al menos, de los elementos interferentes presentes en ésta.

En la Tabla 6 se muestran las interferencias isobáricas y poliatómicas presentes en las REEs debidas a los propios elementos de este grupo y al bario, así como una recomendación a la hora de elegir los isótopos de medida.

Interferencias debidas a la formación de iones doblemente cargados

La mayoría de los iones producidos en el ICP tienen una sola carga positiva, pero en ocasiones pueden formarse también especies con carga múltiple, principalmente doblemente cargados. La formación de estos iones en el plasma viene determinada por el segundo potencial de ionización del elemento y por las condiciones de equilibrio del plasma. Únicamente aquellos elementos cuyo segundo potencial de ionización sea inferior al primer potencial de ionización del argón formarán significativamente iones doblemente cargados. Tal es el caso de elementos alcalinotérreos, algunos metales de transición y REEs.

El caudal de gas de nebulización puede determinar la formación de estas especies. Si el caudal de nebulización es bajo, la temperatura del plasma aumenta y el equilibrio se desplaza hacia la formación de iones M^{2+} . En condiciones normales, la producción de estas especies es relativamente pequeña (< 1 %).

Elemento	Isótopo	Interferencia Isobárica	Interferencia Poliatómica	Elemento	Isótopo	Interferencia Isobárica	Interferencia Poliatómica
La	138	Ba, Ce		Tb	159		Ce, Pr, Nd
La	139			Dy	156	Gd	La, Ce
Ce	136	Ba		Dy	158	Gd	Ce, Pr, Nd
Ce	138	La		Dy	160	Gd	Nd, Sm
Ce	140			Dy	161		Nd, Sm
Ce	142	Nd		Dy	162	Er	Nd
Pr	141			Dy	163		Nd, Sm
Nd	142	Ce		Dy	164	Er	Nd, Sm
Nd	143			Ho	165		Nd, Sm
Nd	144	Sm		Er	162	Dy	Nd
Nd	145			Er	164	Dy	Nd, Sm
Nd	146			Er	166		Nd, Sm
Nd	148	Sm		Er	167		Nd, Sm, Eu
Nd	150	Sm	Ba	Er	168	Yb	Sm, Eu, Gd
Sm	144	Nd		Er	170	Yb	Sm, Eu, Gd
Sm	147			Tm	169		Sm, Eu, Gd
Sm	148	Nd		Yb	168	Er	Sm, Eu, Gd
Sm	149			Yb	170	Er	Sm, Eu, Gd
Sm	150	Nd	Ba	Yb	171		Sm, Gd
Sm	152	Gd	Ba, Ce	Yb	172		Gd, Dy
Sm	154	Gd	Ba, La, Ce	Yb	173		Gd, Dy
Eu	151		Ba	Yb	174		Gd, Dy
Eu	153		Ba, Ce	Yb	176	Lu	Gd, Dy
Gd	152	Sm	Ba, Ce	Lu	175		Gd, Dy, Tb
Gd	154	Sm	Ba, La, Ce	Lu	176	Yb	Gd, Dy
Gd	155		Ba, La, Ce				
Gd	156	Dy	La, Ce				
Gd	157		Ce, Pr				
Gd	158	Dy	Ce, Pr, Nd				
Gd	160	Dy	Nd, Sm				

	Isótopo de medida recomendado
	Correcciones menores
	Correcciones mayores
	Isótopos no recomendados

Tabla 6. Interferencias isobáricas y poliatómicas de las REEs causadas por los elementos del grupo y por el bario.

La presencia de iones doblemente cargados supone una pérdida de señal, y, por lo tanto, de sensibilidad, de la especie de una sola carga, y, además, la posibilidad de solapamientos isobáricos en la mitad de la masa del elemento a medir. A pesar de que el número de elementos afectados por este tipo de interferencias es bajo, será necesario efectuar ciertas correcciones si no pueden usarse isótopos alternativos.

Como se ha comentado, la formación de este tipo de especies no es deseable. Sin embargo, algunos autores han utilizado precisamente la formación de iones doblemente cargados de Eu para evitar la interferencia isobárica del BaO^+ , dado que obtenían una señal de Eu^{2+} lo suficientemente sensible como para ser medida^[214].

Atenuación de las interferencias espectroscópicas

Ciertas interferencias espectroscópicas pueden ocasionar serios problemas en la determinación de algunos elementos a nivel de ultratrazas. De entre todos los grupos anteriormente descritos, las interferencias debidas a la formación de iones poliatómicos son especialmente críticas, sobretudo las ocasionadas por las especies del tipo $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ y $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$. Y, como ya se ha comentado, el caso concreto de los elementos pertenecientes al grupo de las tierras raras presenta numerosos problemas de interferencias espectroscópicas.

En la actualidad, los modernos equipos disponen de herramientas para minimizar los efectos de las interferencias. Además, se han descrito diversos procedimientos para reducirlas, los cuales, en realidad, lo que hacen es variar la proporción relativa de las interferencias y restringirlas a ciertos elementos específicos. Dentro de estos métodos cabe destacar:

- Optimización instrumental: como ya se ha comentado, una adecuada corrección de la potencia de radiofrecuencia y del caudal de gas de nebulización tienen un efecto muy importante en las interferencias debidas a especies poliatómicas, óxidos refractarios y especies doblemente cargadas. Sin embargo, este procedimiento no resulta muy adecuado cuando se lleva a cabo un análisis multielemental.

- Empleo de mezcla de gases: la presencia de un gas molecular en el plasma de argón puede cambiar sus propiedades fundamentales^[215]. Por ejemplo, un pequeño porcentaje de H₂, N₂ y O₂ aumenta los procesos de ionización, debido a la alta conductividad térmica de estos gases diatómicos, la cual produce una transferencia de energía dentro del plasma mucho más eficiente^[216].
- Elección de otros métodos de introducción de muestra: el método de introducción de muestra puede afectar en gran medida el nivel de algunas interferencias espectroscópicas. En general, en las técnicas en las que se puede introducir la muestra “seca” se observa una reducción del nivel de especies poliatómicas y óxidos refractarios. En ICP-MS se ha utilizado la ablación láser y la vaporización electrotérmica, así como sistemas de desolvatación y de generación de especies en fase gaseosa.
- Diseño del instrumento: La mayor parte de los ICP-MS actuales incorporan unos dispositivos denominados celdas de colisión y/o reacción. Se trata de un multipolo presurizado situado entre las lentes iónicas del ICP-MS y el cuadrupolo que contiene un gas, generalmente He y/o H₂, con un caudal de 4-7 ml·min⁻¹ que produce la fragmentación de los iones moleculares presentes, minimizando su interferencia. Sin embargo, también puede producir la disminución de la sensibilidad de isótopos no interferidos (sobretudo de elementos ligeros). Pero, sin duda alguna, el desarrollo de espectrómetros de masas de alta resolución (*High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, HR-ICP-MS*) ha supuesto un gran avance en esta tarea. Sin embargo, debido al alto coste de adquisición y mantenimiento de esta instrumentación, y a la necesidad de disponer de personal altamente especializado, no son equipos asequibles para la mayoría de los laboratorios.
- Fuentes de plasma alternativos: Las interferencias poliatómicas debidas al Ar pueden ser sustancialmente reducidas utilizando plasmas de helio^[217]. Sin embargo, estos tipos de plasmas también conllevan la formación de interferencias poliatómicas debidas al He. Otra alternativa sería la utilización de plasmas de microondas de He^[218] ó de N₂^[219].

1.2.3.2. Interferencias no espectroscópicas

A este tipo de interferencias también se le denomina efectos de matriz ya que son debidas a la matriz de la muestra. Dentro de este grupo de interferencias cabe destacar dos tipos: los efectos físicos causados por una elevada concentración de sólidos disueltos, y el aumento o disminución de la señal del analito debido a la presencia de elementos fácilmente ionizables. Se han llevado a cabo un gran número de estudios con el objetivo de minimizar algunos de estos efectos. Aunque los primeros son ya perfectamente conocidos, existen aún muchas dudas acerca de las causas que producen la variación en la señal del analito.

Elevada concentración de sólidos disueltos

Desde los primeros trabajos realizados en ICP-MS se observó que el sistema no toleraba disoluciones con elevado contenido en sólidos disueltos (*Total Dissolved Solids, TDS*) o elementos refractarios^[220]. Muestras con un contenido en *TDS* superior a 500 mg·l⁻¹ producen una considerable pérdida de señal, derivas instrumentales y obturación de los conos. Por lo general, se recomienda que dicho contenido sea inferior al 0,2 %.

La progresiva pérdida de señal al comienzo del análisis de muestras con una elevada concentración de sólidos disueltos puede ser parcialmente controlada si durante los veinte primeros minutos del análisis se introduce al plasma una disolución de composición similar a la muestra, alcanzándose una señal inferior pero más estable que nos permitiría llevar a cabo el análisis cuantitativo de la muestra^[221].

Aumento o disminución de la señal del analito

Este efecto es debido a una elevada concentración de elementos fácilmente ionizables en la muestra. El origen de este tipo de interferencias se cree que está en el ICP, en la zona supersónica y en las lentes. Además, está altamente influenciado por el caudal de nebulización^[222]. En la práctica, este tipo de efectos de matriz son difícilmente medibles y cuantificables.

Los mecanismos por los cuales este fenómeno se produce no están muy claros, pero se cree que está relacionado con el hecho de que altas concentraciones de elementos fácilmente ionizables generan elevadas corrientes iónicas, produciéndose efectos de carga espacial en la zona del *skimmer* y cambios en la transmisión a través de las lentes, lo que finalmente origina un aumento o disminución de la señal del analito. Lo más habitual es que se produzca una disminución de la señal.

En general, a menor masa atómica del analito y menor grado de ionización del analito en el plasma, mayor será el efecto matriz. Y, para un analito dado, a mayor masa y grado de ionización del elemento de la matriz, mayor interferencia.

Atenuación de las interferencias no espectroscópicas

Este tipo de interferencias es muy difícil de controlar y de eliminar. Lo habitual es llevar a cabo un barrido espectral de la muestra previo a su análisis para establecer la naturaleza de la matriz y poder prever las posibles interferencias. Los métodos más recomendados para minimizarlas son:

- Dilución de las muestras, a fin de reducir la cantidad de TDS. Sólo es válido si la concentración del analito a determinar es lo suficientemente elevada como para poder determinarlo cuantitativamente tras la dilución.
- Empleo de patrones internos de masa y energía de ionización similar a la del analito, para controlar la deriva de la señal.
- Empleo del método de ajuste de matriz (matrix matching) en los patrones.
- Utilización del método de adiciones estándar.
- Separación química de los analitos de interés, mediante técnicas tales como la cromatografía de intercambio iónico o la co-precipitación.

1.2.4. Fraccionamiento isotópico en Espectrometría de Masas

Las relaciones isotópicas medidas mediante espectrometría de masas no representan el valor “verdadero” de las mismas. Esto es debido al fenómeno de *fraccionamiento isotópico* o *discriminación instrumental* provocado por el propio espectrómetro de masas durante el análisis. Dicho fenómeno puede tener lugar como consecuencia de los procesos de evaporación e ionización, y/o transmisión y detección de la señal (óptica de iones, diseño del analizador, no linealidad de los sistemas de medida, etc...).

La magnitud de este fenómeno oscila entre el 0,1 y el 0,2 % por unidad de masa atómica (*uma*) de diferencia entre un par de isótopos, y es mayor para elementos ligeros y/o para aquellos elementos cuyos isótopos tienen una gran diferencia de masas, como por ejemplo, $^6\text{Li}/^7\text{Li}$, $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$, $^{40}\text{Ca}/^{48}\text{Ca}$, y entre los elementos del grupo de las tierras raras, $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$, $^{142}\text{Nd}/^{150}\text{Nd}$, $^{144}\text{Sm}/^{154}\text{Sm}$, $^{152}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$, $^{156}\text{Dy}/^{164}\text{Dy}$, $^{162}\text{Er}/^{170}\text{Er}$, $^{168}\text{Yb}/^{176}\text{Yb}$.

Tanto para ICP-MS como para TIMS, el sistema de detección puede causar también efectos de discriminación, fundamentalmente cuando se trata de un multiplicador de electrones. La ganancia de estos detectores está en función de la velocidad de los iones. Por lo tanto, en un haz de iones en el que todos tienen la misma energía cinética, los iones más ligeros irán a una mayor velocidad. Posteriormente, al impactar en el multiplicador darán lugar a la liberación de un mayor número de electrones secundarios que los iones más pesados. Sin embargo, cuando dicho detector funciona en modo de “*conteo de impulsos*” este efecto no tendría lugar, dado que en este caso la magnitud que se mide no es la altura del impulso, sino su frecuencia. En el caso de los detectores de Faraday, la discriminación producida se considera prácticamente despreciable frente a otras fuentes de discriminación.

1.2.4.1. Fraccionamiento isotópico en ICP-MS

En ICP-MS los procesos que contribuyen en un mayor grado al fraccionamiento isotópico tienen lugar en la región de la interfase. Son debidos a las repulsiones coulombianas que se producen dentro del haz de iones como consecuencia de la elevada densidad iónica del mismo; fenómeno que se conoce como *efecto espacio-carga*^[223]. Dado

que estas fuerzas de repulsión actúan de igual medida en los iones de la misma carga, los iones ligeros sufrirán deflexiones mayores, quedando fuera del volumen del haz que pasa a las lentes electrostáticas y produciéndose, por lo tanto, una transmisión preferente de los isótopos más pesados. Este efecto es, además, independiente del tiempo, ya que la muestra se introduce de forma continua al interior del plasma.

1.2.4.2. Fraccionamiento isotópico en TIMS

En su mayor parte, el fraccionamiento isotópico en TIMS es debido a las diferencias que existen en la evaporación de los isótopos del elemento estudiado en función de tiempo. La temperatura de ebullición del isótopo más ligero es menor que la de los demás isótopos. Por lo tanto, para una temperatura dada, la presión de vapor del isótopo ligero es mayor que la del pesado, ocasionando su empobrecimiento sucesivo en la muestra y dando lugar a una relación isótopo ligero/isótopo pesado menor a lo largo del análisis. Como ya se ha comentado, esta variación es mayor para elementos ligeros y/o para elementos con isótopos con gran diferencia de masas.

Los principales parámetros que afectan al fraccionamiento isotópico en TIMS son la cantidad de muestra y su naturaleza (composición química y pureza), el procedimiento de carga de la muestra en el filamento, el patrón de calentamiento establecido para llevar a cabo el análisis y el tiempo al que se efectúa la medida de las relaciones isotópicas. La mayor fuente de sesgo es debida al fraccionamiento que tiene lugar en el filamento y, por lo tanto, éste es el que limita la exactitud de la medida.

No existe unanimidad a la hora de explicar este fenómeno debido a la ausencia de datos termodinámicos de los procesos de evaporación e ionización que tienen lugar durante el análisis^[224,225]. Por ello es necesario llevar a cabo un estudio empírico de las condiciones de análisis para minimizar sus efectos y, en su caso, corregirlos.

1.2.4.3 Corrección del fraccionamiento isotópico

La desviación entre la relación isotópica medida y la *real* o verdadera puede expresarse mediante la siguiente ecuación:

$$F = \frac{\left(\frac{A}{B}\right)_r}{\left(\frac{A}{B}\right)_m} \quad (\text{Ec.3})$$

donde F es el factor de discriminación, $(A/B)_r$ la relación isotópica *real* o verdadera de los isótopos A y B , y $(A/B)_m$ la relación isotópica medida experimentalmente.

Existen tres modelos matemáticos que describen el fenómeno del fraccionamiento isotópico^[226]. Son los siguientes:

- *Modelo lineal:*
$$\left(\frac{A}{B}\right)_r = \left(\frac{A}{B}\right)_m (1 + \Delta m \cdot \epsilon_{lin}) \quad (\text{Ec.4})$$

- *Modelo potencial:*
$$\left(\frac{A}{B}\right)_r = \left(\frac{A}{B}\right)_m (1 + \epsilon_{pot})^{\Delta m} \quad (\text{Ec.5})$$

- *Modelo exponencial:*
$$\left(\frac{A}{B}\right)_r = \left(\frac{A}{B}\right)_m \exp(\Delta m \cdot \epsilon_{exp}) \quad (\text{Ec.6})$$

Los coeficientes ϵ_{lin} , ϵ_{pot} y ϵ_{exp} representan la desviación por unidad de masa de cada uno de los tres modelos y Δm la diferencia de masa entre los isótopos A y B . No es posible predecir *a priori* cuál de estos modelos se ajusta mejor a un determinado análisis.

Para corregir el fraccionamiento isotópico es habitual calcular previamente el valor del factor de discriminación F para el elemento deseado a partir de un material de composición isotópica conocida y en las mismas condiciones en las que se llevará a cabo el análisis de las muestras problema. Por regla general, dicho valor suele ser cercano a la unidad. Posteriormente se corrige la relación isotópica obtenida, según la Ec.3.

1.3.1. Principales ecuaciones en IDMS

Un número desconocido de átomos N_m de un elemento en la muestra se compara con un número conocido de átomos N_t del mismo elemento en el trazador. Si R_m , R_t y R_M son las relaciones isotópicas, para los isótopos seleccionados, de la muestra, del trazador y de la mezcla, respectivamente, se cumple que:

$$\frac{N_m}{N_t} = \frac{R_t - R_M}{R_M - R_m} \frac{\sum R_{im}}{\sum R_{it}} \quad (\text{Ec.7})$$

donde $\sum R_{im}$ y $\sum R_{it}$ son factores de corrección que representan la relación entre las abundancias de todos los isótopos del elemento con respecto a la del isótopo de referencia. Esta ecuación es la ecuación general de IDMS^[229]. Únicamente contiene relaciones de especies químicas y permite, por lo tanto, obtener resultados trazables a la unidad del SI para la cantidad de materia, el mol.

La relación isotópica del trazador (R_t) se determina mediante espectrometría de masas. La composición isotópica de la muestra (R_m) suele ser constante, excepto para muestras procedentes de reactores o accidentes nucleares, estudios con trazadores isotópicos, etc..., y para aquellos elementos tales como Pb, cuya composición isotópica varía en la naturaleza, y sería necesario determinar antes del análisis.

Según la Ec.7 y teniendo en cuenta el peso de muestra y trazador (w_m y w_t , respectivamente), se llega a la expresión que permite calcular la concentración molar (moles/g) del elemento en la muestra, C_m :

$$C_m = \frac{C_t \cdot w_t}{w_m} \frac{R_t - R_M}{R_M - R_m} \frac{\sum R_{im}}{\sum R_{it}} \quad (\text{Ec.8})$$

Esta ecuación no incluye la corrección debida al blanco, la cual deberá determinarse de forma idéntica a la muestra, añadiendo una pequeña cantidad de trazador.

El método de Dilución Isotópica comprende un gran número de etapas, según se muestra con detalle en el esquema de la Figura 9. Éstas, sin embargo, se pueden dividir en tres grupos^[206]:

- Estudio del trazador, para determinar su relación isotópica y su concentración, una vez calculado el factor de discriminación instrumental.
- Estudio de la muestra, para estimar su concentración y medir su relación isotópica, si es distinta de la natural.
- Estudio de la mezcla muestra-trazador, para determinar, finalmente, la concentración del elemento deseado en la muestra.

Esta técnica puede aplicarse a todos aquellos elementos que tengan dos ó más isótopos naturales, e incluso a aquellos elementos monoisotópicos que posean un radioisótopo de vida larga (como por ejemplo, el manganeso).

Para alcanzar los menores sesgos e incertidumbres han de tenerse en cuenta una serie de factores y procesos:

- Preparación de la muestra.
- Selección del isótopo de referencia más adecuado.
- Caracterización del trazador.
- Adición del trazador a la muestra.
- Corrección del blanco.
- Proceso de medida de las relaciones isotópicas implicadas.
- Cálculo del resultado y estimación de la incertidumbre.

además de las fuentes de error más importantes, tales como:

- Equilibrio incompleto entre la muestra y el trazador.
- Interferencias isobáricas y de iones poliatómicos.
- Discriminación isotópica: fraccionamiento isotópico, tiempo muerto del detector y sesgo instrumental durante el análisis.

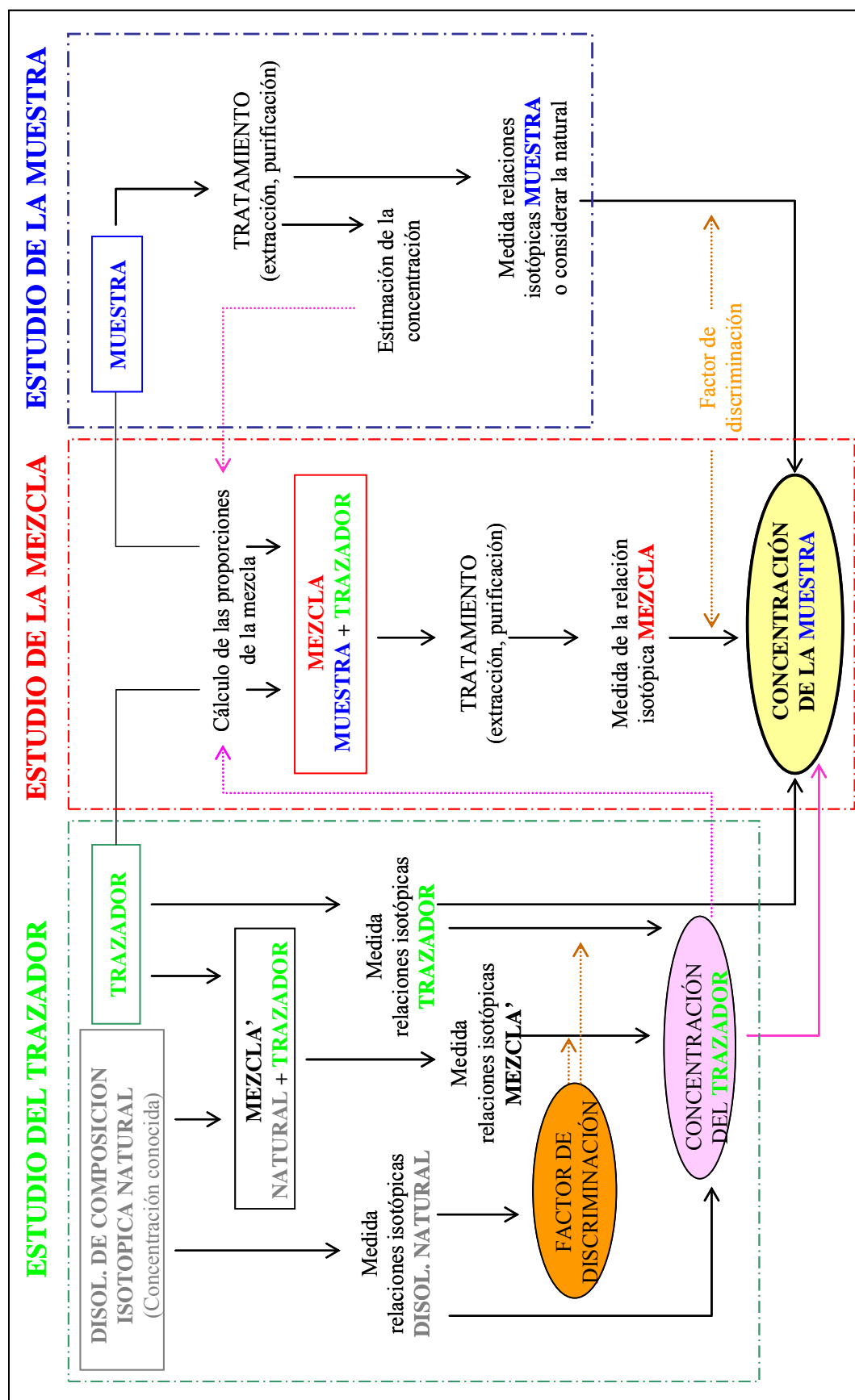


Figura 9. Esquema del método de Dilución Isotópica^[206].

1.3.2. Preparación de la muestra para el análisis

La etapa de preparación de la muestra para el análisis por IDMS es fundamental para garantizar la exactitud de la medida. En la Figura 10 se muestra un esquema de esta etapa^[230]:

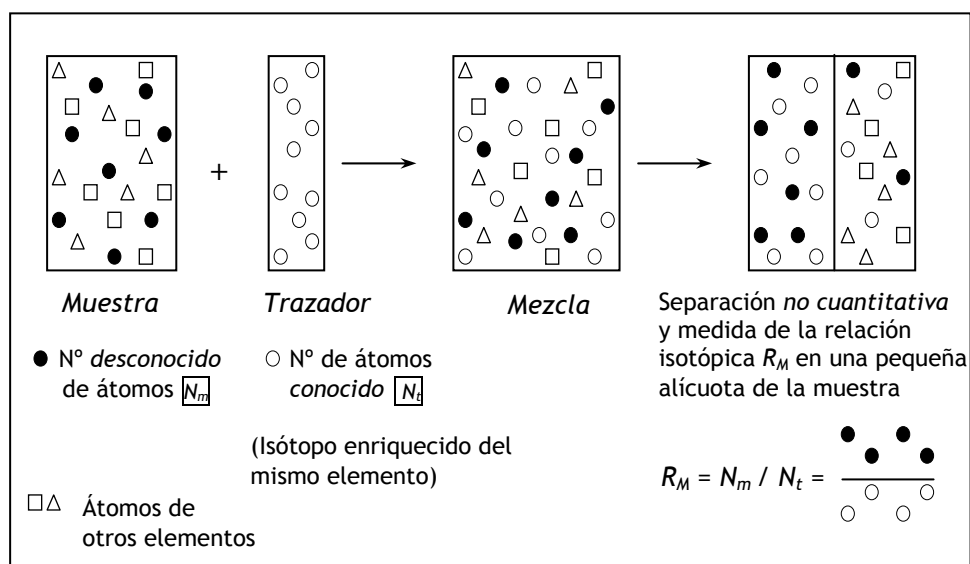


Figura 10. Esquema del tratamiento de muestra en IDMS^[230].

El trazador ha de añadirse a la muestra al principio del proceso, antes de llevar a cabo cualquier tratamiento de la misma que pueda originar pérdidas del elemento. Debe tener una concentración conocida y su adición a la muestra se realizará mediante una medida absoluta, generalmente por pesada. Su concentración suele determinarse mediante *dilución isotópica inversa*, que se comentará posteriormente. El isótopo en el que se encuentra enriquecido el trazador debe ser uno de los menos abundantes en la naturaleza y no debe estar afectado por interferencias isobáricas.

Tras adicionar el trazador a la muestra ha de obtenerse una mezcla homogénea (*equilibrio isotópico*) sin ningún tipo de pérdida de sustancia. Se suele añadir un pequeño volumen de trazador de concentración relativamente alta para evitar efectos de matriz y dilución de la muestra. En el caso de muestras líquidas la mezcla se equilibra mediante agitación prolongada. Si la muestra es sólida pueden tener lugar problemas de adsorción del analito en la superficie o en la estructura de la matriz de la muestra.

Por lo general, la disponibilidad de materiales de referencia certificados enriquecidos en un isótopo (*isotopic certified reference materials, ICRMs*) es muy limitada y además resultan muy caros. Por ello es habitual que los propios laboratorios preparen y valoren sus disoluciones de trazador mediante la técnica de dilución isotópica inversa (*reverse IDMS*)^[230]. El trazador se mezcla con una solución de composición isotópica natural preparada, normalmente por pesada o por coulombimetría, a partir de materiales de referencia primarios o de alta pureza. La concentración del trazador se obtiene a partir de la siguiente ecuación, análoga a la Ec.8:

$$C_t = \frac{C_n \cdot w_n}{w_t} \frac{R_n - R_M'}{R_M' - R_t} \frac{\sum R_{it}}{\sum R_{in}} \quad (\text{Ec. 9})$$

donde C_t , C_n , w_t y w_n son la concentración molar y el peso del elemento tanto en el trazador (t) como en la disolución natural (n); y R_M' la relación isotópica de la mezcla resultante.

A la combinación entre la dilución isotópica “normal” y la dilución isotópica inversa se le suele denominar dilución isotópica en dos etapas (*two-step IDMS*)^[231].

También se ha descrito en la bibliografía la posibilidad de introducir una segunda etapa de IDMS inversa, dando lugar a una dilución isotópica en tres etapas (*three-step IDMS*)^[232], en la que el resultado analítico es, además, independiente de la relación isotópica del trazador (cuya medida, en algunos casos, es propensa a contaminación y difícil de llevar a cabo para un gran número de relaciones isotópicas) e insensible a derivas y sesgos instrumentales.

Teniendo en cuenta las abundancias naturales de los dos isótopos involucrados en la medida de la dilución isotópica y la concentración del isótopo mayoritario en el trazador, C_t^B , las ecuaciones Ec.8 y Ec.9 pueden expresarse de la siguiente manera:

$$C_m = \frac{C_t^B \cdot w_t}{w_m} \frac{(1 - R_M \cdot F \cdot R_t)}{(R_M \cdot F \cdot Ab_N^A - Ab_N^B)} \quad (\text{Ec. 10})$$

donde C_t^B se ha calculado mediante dilución isotópica inversa según

$$C_t^B = \frac{C_n \cdot w_n (Ab_N^B - R_M' \cdot F \cdot Ab_N^A)}{w_t (R_M' \cdot F \cdot R_t - 1)} \quad (Ec. 11)$$

o, lo que es lo mismo:

$$C_t^B = \frac{c_n \cdot Ab_N^A \cdot w_n (R_N - R_M' \cdot F)}{w_t \cdot P_{at} \cdot \rho (R_M' \cdot F \cdot R_t - 1)} \quad (Ec. 12)$$

siendo Ab_N^A y Ab_N^B las abundancias naturales de los dos isótopos (A el mayoritario y B el minoritario), P_{at} el peso atómico del elemento, ρ la densidad de la disolución natural y c_n su concentración (expresadas en $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$).

Otro factor a tener en cuenta es la cantidad óptima de trazador y muestra que han de mezclarse, la cual estará en función del enriquecimiento del trazador y del valor de R_M para el cual la incertidumbre en la medida de la relación sea menor^[233]. A mayor diferencia entre las abundancias de los isótopos mayoritarios en el trazador y en la muestra, menor cantidad de trazador será necesaria para producir un cambio en la relación isotópica de la muestra. En cuanto al mejor valor de R_M , se obtiene una mayor precisión cuando $R_M \approx 1$. Para ello, es necesario conocer previamente la concentración aproximada de analito en la muestra mediante técnicas alternativas, sin necesidad de que sean trazables al SI.

En algunas ocasiones, una vez efectuada la mezcla y antes de proceder a la medida de la relación isotópica, es necesario llevar a cabo la separación del elemento cuya concentración se desea determinar. Lo más habitual es la utilización de *cromatografía de intercambio iónico* o la técnica de *electrodeposición*, si la medida se lleva a cabo por TIMS, y HPLC o cromatografía de gases, si se realiza mediante ICP-MS. Una vez equilibrada la mezcla, la separación del elemento no necesita ser cuantitativa, ya que el trazador actúa como un patrón interno que compensa las posibles pérdidas de analito durante todo el proceso.

1.3.3. Ventajas y desventajas de IDMS

Ventajas:

- ☞ Incertidumbres pequeñas ($\leq 0,2 \%$).
- ☞ Buena exactitud.
- ☞ La determinación puede efectuarse con una incertidumbre igual a la suma de las incertidumbres de la medida de las relaciones isotópicas de la mezcla y de las incertidumbres de la preparación del trazador (0,01-1 %).
- ☞ El trazador puede prepararse en grandes cantidades, aunque en la mezcla utilizemos una pequeña cantidad. Es decir, su incertidumbre es pequeña y perfectamente conocida.
- ☞ No es necesario realizar separaciones o tratamientos de muestra cuantitativos después de la homogeneización isotópica de la mezcla, ya que las posibles pérdidas del analito se compensan con pérdidas del trazador en la misma proporción.
- ☞ Alta sensibilidad y bajos límites de detección, debido a que a pequeños tamaños de muestra pueden añadirse cantidades de trazador del orden de 10^2 - 10^3 veces más grandes.

Desventajas:

- ☞ Las diferencias entre las propiedades químicas y físicas del analito y de la disolución de trazador pueden afectar al número de iones generado y, por lo tanto, al resultado.
- ☞ Suele ser necesario un tratamiento químico de la muestra, que aumenta considerablemente el tiempo del análisis.
- ☞ Técnica relativamente cara, debido al coste de la instrumentación y de los trazadores, y además requiere personal cualificado.
- ☞ Posibilidad de fraccionamiento isotópico en la medida.

1.3.4. Fuentes de error en IDMS

Las principales fuentes de error en IDMS son las siguientes^[227]:

- Interferencias isobáricas, ocasionadas por isótopos de otros elementos, iones moleculares, iones de la muestra o gases residuales, cuyo espectro de masas coincide con el del elemento a analizar. No es importante en TIMS, debido a su gran selectividad, pero sí en ICP-MS.
- Variaciones isotópicas naturales: suelen ser pequeñas y no afectan al resultado. Se recomienda determinar la composición isotópica del elemento antes de añadir el trazador, especialmente si se trata de un elemento radiogénico o radiactivo.
- Equilibrado defectuoso entre muestra y trazador. Esta etapa es fundamental en IDMS. Cualquier error en la misma, como una disolución incompleta de la muestra, pérdidas de muestra y/o trazador o contaminaciones, darán lugar a relaciones isotópicas erróneas.
- Discriminación o fraccionamiento isotópico, comentado en el apartado 1.2.4. de esta Memoria.
- Correcciones erróneas del blanco: El blanco debe someterse al mismo procedimiento analítico que a la muestra y en las mismas condiciones. Los efectos de memoria pueden introducir variaciones en los blancos.

1.3.5. IDMS como método primario de medida

Según el Comité Consultivo para la Cantidad de Materia (Comité Consultatif pour la Quantité de Matière, CCQM) de la Oficina Internacional de Pesos y Medidas (Bureau International des Poids et Mesures, BIPM), un método primario de medida es aquel “que tiene la mayor calidad metrológica, cuyo procedimiento está totalmente descrito, su incertidumbre puede expresarse en unidades del SI, y cuyos resultados son aceptados sin necesidad de relacionar la medida con unos estándares”^[234]. No requiere calibración del instrumento y permite establecer una cadena de trazabilidad entre el resultado y la magnitud del SI asignada a lo que se mide.

Los métodos reconocidos como métodos primarios o absolutos de medida son la gravimetría, la volumetría, la coulombimetría, la medida del descenso del punto de congelación y la espectrometría de masas con dilución isotópica.

El uso de IDMS como método primario de medida ha sido ampliamente justificado^[144,235,236], e incluso se ha llegado a equiparar el espectrómetro de masas, que compara cantidades de sustancia, con una balanza, que compara cantidades de masa^[229]:

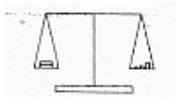

Magnitud que se mide	Símbolo	Unidad (SI)	Unidad del SI en términos de	MEDIDA: Comparación de la magnitud desconocida respecto a un Material de Referencia	Cantidad desconocida medida en
Masa	m	kg	Kilogramo patrón (Sèvres)		kg $m_s + (m - m_s)$
Cantidad de sustancia	n	mol	N_A Nº átomos en 0,012kg de ^{12}C	Medida física Correcciones sencillas y conocidas 	mol $n_s (n / n_s)$

Tabla 7. La trazabilidad entre medidas de cantidad de sustancia y masa es muy similar^[229].

El espectrómetro de masas compara dos haces de iones, es decir, dos cantidades de átomos cargados del mismo elemento pero de masas distintas, teniendo en cuenta la naturaleza particulada de la materia. El proceso de medida se caracteriza por:

- Ser un método sencillo, ya que se basa en la comparación del número de átomos y, como ya se ha comentado, actúa como una balanza.
- Ser un método transparente, ya que el proceso se comprende perfectamente.
- Tener en cuenta la naturaleza particulada de la materia ya que compara el número de partículas elementales, átomos, cualidad que está ligada a la definición del mol como magnitud del SI.

Debido a estas propiedades, la IDMS se utiliza muy frecuentemente como método de certificación de materiales de referencia^[185].

1.3.6. Trazabilidad en IDMS

Según el “Vocabulario Internacional de Términos Básicos y Generales en Metrología” (*“International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology, VIM”*) de la Organización Internacional para la Estandarización (*International Standardization Office, ISO*), trazabilidad es “*la propiedad del resultado de una medición o el valor de un estándar, tal que pueda compararse directamente con los patrones apropiados, nacionales o internacionales, mediante una cadena ininterrumpida de comparaciones, todas ellas con incertidumbres conocidas*”^[237].

La trazabilidad es una propiedad de las medidas y es importante para la comparación de las mismas.

Para establecer una cadena de trazabilidad en una medida es necesario identificar cada una de las magnitudes de influencia, ver en qué grado afectan y calibrar el instrumento con materiales de referencia^[238]. En IDMS, tendremos que tener en cuenta todas las etapas analíticas:

Muestreo, pretratamiento y almacenamiento de la muestra

Son las etapas que más contribuyen a errores analíticos. Es necesario llevarlas a cabo siguiendo procedimientos normalizados, en laboratorios limpios, utilizando reactivos de alta pureza, y minimizando las contribuciones del blanco y el riesgo de contaminación.

Tratamiento químico

Para asegurar la trazabilidad del resultado, la trazabilidad de la solución de trazador ha de estar garantizada. Su estabilidad (concentración y relación isotópica) ha de comprobarse regularmente. Las diluciones y adiciones de trazador se realizarán siempre por pesada.

La preparación de la mezcla es crítica y cualquier error se traduce en resultados erróneos. En el caso de muestras líquidas el tratamiento químico se reduce a la dilución.

Sin embargo, en el caso de sedimentos, suelos y muestras biológicas, es necesario realizar digestiones, extracciones, purificaciones, etc., en las que han de evitarse pérdidas tanto de la muestra como del trazador; aunque, como ya se ha comentado, si la mezcla se prepara correctamente y se alcanza el equilibrio isotópico, no es necesario que estos procesos sean cuantitativos.

Medida de la relación isotópica

Ha de efectuarse en ausencia de errores, tales como interferencias isobáricas, sesgos, y pérdida de linealidad en el detector. Se comprobará la ausencia de estos errores mediante materiales de referencia, patrones internos, estudios interlaboratorios, etc...

1.4. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Un resultado de una medida no está completo si no va acompañado de información acerca de su exactitud, o lo que es lo mismo, de su incertidumbre. Sin esta información no es posible evaluar la fiabilidad del resultado y la confianza con la que se pueden establecer las posibles decisiones basadas en su uso.

Según el VIM, la incertidumbre es “*un parámetro, asociado al resultado de una medida, que caracteriza la dispersión de los valores que puede ser razonablemente atribuida al mesurando*”^[237]. La evaluación de la incertidumbre asociada a un resultado y la identificación de todas las posibles fuentes de error es una parte esencial del análisis cuantitativo^[239].

La exigencia de una declaración de incertidumbre no equivale a que la incertidumbre haya de ser lo más pequeña posible. La declaración de incertidumbre debe ser cierta, útil a operaciones prácticas y debe ajustarse a los requerimientos de cada problema analítico.

La incertidumbre, por lo tanto, mide la calidad de un resultado y permite al usuario determinar la fiabilidad que puede tener dicho valor. Como se explicará en el siguiente apartado, también identifica las fuentes de incertidumbre significativas en el proceso de medida y muestra qué etapas necesitan ser mejoradas para reducir la incertidumbre total del proceso.

Según la “Guía para la Expresión de la Incertidumbre en la Medida” (“*Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, GUM*”)^[240], el método ideal para evaluar y expresar la incertidumbre del resultado de una medición debe ser *universal*: el método debe ser aplicable a todo tipo de medición y a todo tipo de datos de entrada. Además, la magnitud utilizada para expresar la incertidumbre debe ser:

- internamente consistente: debe poder obtenerse directamente de las componentes que contribuyan a ella, así como ser *independiente* de la forma en que dichas componentes estén agrupadas, o de su descomposición en subcomponentes.
- transferible: debe poder utilizarse directamente la incertidumbre evaluada para un resultado como componente en la evaluación de la incertidumbre de otra medición en la que intervenga ese primer resultado.

1.4.1. Expresión de la incertidumbre

La ISO recomienda que la incertidumbre sea expresada como:

- *Incertidumbre típica*: definida como la incertidumbre de un resultado de una medición expresada en forma de desviación típica.
- *Incertidumbre expandida*: magnitud que define un intervalo en torno al resultado de una medición y en el que se espera encontrar una fracción importante de la distribución de valores que podían ser atribuidos razonablemente al mensurando. Esta incertidumbre se obtiene multiplicando la incertidumbre típica por un factor de cobertura.

Existen, a su vez, dos tipos de incertidumbre, que se diferencian en la forma en que han sido evaluadas y no en las causas que las han dado lugar:

- *Incertidumbres de Tipo A*, las que se evalúan por métodos estadísticos.
- *Incertidumbres de Tipo B*, las que se evalúan por otros medios: datos de medidas previas, conocimiento del comportamiento y propiedades de materiales e instrumentos, especificaciones del fabricante, certificados, datos de referencia bibliográficos, etc...

Es importante, además, destacar la diferencia entre incertidumbre y error. El error se define como la diferencia entre el valor medido y el valor verdadero. Por lo tanto, el error es una diferencia, mientras que la incertidumbre es un rango que establece los límites dentro de los cuales un resultado es considerado seguro (preciso y verdadero).

1.4.2. Etapas de la estimación de la incertidumbre

La estimación de la incertidumbre conlleva las siguientes etapas:

1. Definir claramente el proceso de medida y expresar matemáticamente la dependencia del mesurando con todas las magnitudes de entrada x_i de las que depende (magnitudes medidas, constantes, valores de los patrones de calibrado, etc...), incluyendo las correcciones por errores sistemáticos conocidos:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (\text{Ec. 13})$$

En IDMS las ecuaciones que definen el proceso son las de la dilución isotópica y dilución isotópica inversa (Ec.10 y Ec.11, respectivamente).

2. Identificar y relacionar todas las fuentes de incertidumbre para cada estado del proceso de medida: muestreo, preparación de la muestra, análisis de RM, calibración del equipo, adquisición de datos, tratamiento, presentación e interpretación de resultados.

En la técnica de dilución isotópica, las fuentes de incertidumbre están presentes en las siguientes etapas y parámetros, donde $(*)$ se refiere a dilución isotópica y $(+)$ a dilución isotópica inversa.

- Peso de la muestra $(*)$, de la disolución de composición isotópica natural $(+)$ y de la disolución del trazador $(*,+)$: incertidumbre de Tipo A.
- Abundancias isotópicas naturales $(*,+)$: incertidumbre de Tipo B (obtenidas a partir de datos de la IUPAC^[17]).
- Concentración $(+)$ y densidad $(+)$ de la disolución natural: incertidumbre de Tipo B.
- Concentración de la disolución de trazador $(*)$: incertidumbre de Tipo B.
- Peso atómico del elemento $(+)$: incertidumbre de Tipo B.
- Medida de la relación isotópica del trazador $(*,+)$, de la mezcla disolución natural-trazador $(+)$ y de la mezcla muestra-trazador $(*)$: incertidumbre de Tipo A.
- Relación isotópica de la disolución natural $(+)$: incertidumbre de Tipo B.
- Cálculo del factor de discriminación $(*,+)$: incertidumbre de Tipo A (medida) y de Tipo B (abundancias isotópicas naturales).

3. Evaluar y cuantificar las componentes de la incertidumbre (*incertidumbre típica*):

- *Incertidumbres de Tipo A*: pueden evaluarse a partir de la distribución estadística de los resultados de una serie de medidas, y se caracterizan por la *varianza experimental*:

$$s_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2, \text{ donde } \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{Ec. 14 y Ec. 15})$$

siendo la raíz cuadrada de este valor la *desviación típica experimental* (s_x) que caracteriza la dispersión de los valores.

- *Incertidumbres de Tipo B*: se evalúan mediante la *información disponible* de la posible variabilidad asociada al valor estimado. Para el cálculo de este tipo de incertidumbres debemos distinguir los siguientes casos:

- a) Cuando se conoce un solo valor de la magnitud x_i , dicho valor deberá tomarse como el valor estimado para x_i .

La incertidumbre típica asociada al valor x_i debe adoptarse siempre que se conozca; si no, debe calcularse a partir de datos inequívocos sobre la incertidumbre. Si no se dispone de este tipo de datos, la incertidumbre tendrá que estimarse a partir de la propia experiencia.

- b) Cuando con base teórica o experimental puede suponerse una distribución estadística para la magnitud, el valor esperado y la raíz cuadrada de la varianza de su distribución deben tomarse como valor estimado y la incertidumbre típica asociada, respectivamente.

- c) Si sólo pueden estimarse los límites inferior y superior $(-a, +a)$, puede suponerse una *distribución de probabilidad rectangular* con una densidad de probabilidad constante entre dichos límites. Entonces, el valor estimado x_i más probable vendrá dado por:

$$x_i = \frac{1}{2} (x_{i+a} + x_{i-a}) \quad (\text{Ec. 16})$$

$$\text{siendo su varianza } s_x^2 = \frac{(x_{i+a} - x_{i-a})^2}{12} \quad (\text{Ec. 17})$$

$$\text{o, lo que es lo mismo, } s_x^2 = \frac{(2a_i)^2}{12} \quad (\text{Ec. 18})$$

$$\text{y su desviación típica } s_x = \frac{a_i}{\sqrt{3}} . \quad (\text{Ec. 19})$$

En ocasiones resulta más realista suponer que los valores cerca de los límites son menos probables que los valores centrados, por lo que suele suponerse una *distribución de probabilidad triangular*, en cuyo caso la

$$\text{desviación típica vendría dada por } s_x = \frac{a_i}{\sqrt{6}} . \quad (\text{Ec. 20})$$

En aquellos casos en los que no haya datos disponibles para todas las fuentes de incertidumbre, habría que plantear los experimentos necesarios para calcular todos los componentes de la incertidumbre.

4. Calcular la contribución de cada una de las componentes (*incertidumbre típica combinada*) e identificar los componentes significativos:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u(x_i)^2 \quad (\text{Ec. 21})$$

donde u_c representa las incertidumbres típicas calculadas en la etapa anterior para cada variable x_i . Las derivadas parciales $\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)$ se denominan *coeficientes de sensibilidad* (c_i), y describen la forma en la que el valor estimado de y varía al variar x_i . La ecuación anterior puede expresarse como:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N [c_i \cdot u(x_i)]^2 = \sum_{i=1}^N u^2(y_i) \quad (\text{Ec. 22})$$

5. Elegir un factor de cobertura y calcular la *incertidumbre expandida*:

La incertidumbre expandida (U) define un intervalo en el que se espera que quede incluida una fracción de la distribución de todos los posibles valores que podría adoptar el mesurando. Se calcula multiplicando la incertidumbre combinada $u_c(y)$ por el factor de cobertura o expansión, k :

$$U = k \cdot u_c(y) \quad (Ec.23)$$

El valor de k depende del nivel de confianza que se asocie al intervalo $[y-U, y+U]$. Para un nivel de confianza del 68 %, $k = 1$; para el 95 %, $k = 2$ y para el 99 %, $k = 3$. En la mayoría de los casos se recomienda el valor de $k = 2$, pero resulta insuficiente si las observaciones estadísticas son pocas (menores de 6), en cuyo caso se sustituye k por el valor del estadístico t para el número de grados de libertad ($n-1$) y el nivel de confianza requerido (habitualmente el 95 %).

1.4.3. Desarrollo del método de Kragten para el cálculo de incertidumbres

En función del método analítico empleado, los cálculos para la expresión de la incertidumbre pueden llegar a ser muy complejos. Esto ocurre con la técnica de dilución isotópica, en la que una alternativa al cálculo de incertidumbres tradicional es el empleo del método de Kragten^[241] (“*spreadsheet method*”), en el que cada una de las variables de la ecuación problema es considerada como una fuente de incertidumbre.

Para ello se construye en una hoja de cálculo una tabla en la que consten cada una de las variables (V_i) que intervienen en la ecuación de la dilución isotópica (“normal” o inversa), con sus correspondientes incertidumbres. Posteriormente se calcula C_m o C_t teniendo en cuenta los valores de las magnitudes involucradas en la ecuación, $y(V_i)$, y teniendo en cuenta cada una de las incertidumbres por separado, $y(V_i + u(V_i))$. Posteriormente se calculan los incrementos $y(V_i + u(V_i)) - y(V_i)$, y como incertidumbre se toma la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de dichos incrementos. Finalmente, se calcula la incertidumbre expandida multiplicando la incertidumbre combinada obtenida por el factor de cobertura correspondiente. En la Tabla 8 se muestra un esquema de esta metodología, suponiendo que la ecuación únicamente consta de cuatro variables.

Valor	V_1	V_2	V_3	V_4	
Incertidumbre	$u(V_1)$	$u(V_2)$	$u(V_3)$	$u(V_4)$	
					<i>Ecuación</i>
$y(\text{Valores})$	V_1	V_2	V_3	V_4	$y(V_i)$
Incremento V_1	$V_1 + u(V_1)$	V_2	V_3	V_4	$y(V_i + u(V_1))$
Incremento V_2	V_1	$V_2 + u(V_2)$	V_3	V_4	$y(V_i + u(V_2))$
Incremento V_3	V_1	V_2	$V_3 + u(V_3)$	V_4	$y(V_i + u(V_3))$
Incremento V_4	V_1	V_2	V_3	$V_4 + u(V_4)$	$y(V_i + u(V_4))$
$y(V_i + u(V_i)) - y(V_i)$	$y(V_i + u(V_1)) - y(V_i)$	$y(V_i + u(V_2)) - y(V_i)$	$y(V_i + u(V_3)) - y(V_i)$	$y(V_i + u(V_4)) - y(V_i)$	
$[y(V_i + u(V_i)) - y(V_i)]^2$	$[y(V_i + u(V_1)) - y(V_i)]^2$	$[y(V_i + u(V_2)) - y(V_i)]^2$	$[y(V_i + u(V_3)) - y(V_i)]^2$	$[y(V_i + u(V_4)) - y(V_i)]^2$	
$\Sigma[y(V_i + u(V_i)) - y(V_i)]^2$	$[y(V_i + u(V_1)) - y(V_i)]^2 + [y(V_i + u(V_2)) - y(V_i)]^2 + [y(V_i + u(V_3)) - y(V_i)]^2 + [y(V_i + u(V_4)) - y(V_i)]^2$				
u_c^2	$\sqrt{\{ [y(V_i + u(V_1)) - y(V_i)]^2 + [y(V_i + u(V_2)) - y(V_i)]^2 + [y(V_i + u(V_3)) - y(V_i)]^2 + [y(V_i + u(V_4)) - y(V_i)]^2 \}}$				
$U (k=2)$	$(\sqrt{\{ [y(V_i + u(V_1)) - y(V_i)]^2 + [y(V_i + u(V_2)) - y(V_i)]^2 + [y(V_i + u(V_3)) - y(V_i)]^2 + [y(V_i + u(V_4)) - y(V_i)]^2 \}}) \times 2$				

Tabla 8. Desarrollo del método de Kragten para la estimación de incertidumbres.

1.5. APLICACIÓN DE LAS TÉCNICAS DE ANÁLISIS MULTIVARIANTE AL TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE DATOS MEDIOAMBIENTALES

En la actualidad, el desarrollo de métodos experimentales en diversos campos científicos ha conducido a un notable incremento en el volumen de datos numéricos producidos. Para la obtención de conclusiones objetivas a partir de dichos datos es necesario llevar a cabo un tratamiento estadístico no sujeto a decisiones arbitrarias o personales sobre los resultados analíticos obtenidos.

El estudio de dichos resultados requiere, en primer lugar, de una serie de métodos de cálculo que permitan extraer de ellos la información de interés, de una forma no demasiado compleja. Y, además, para la aplicación práctica de dichos métodos es necesaria una potente herramienta de cálculo, que afortunadamente hoy en día es asequible gracias al desarrollo informático.

El uso de estos métodos matemáticos o estadísticos resulta de especial interés en el campo del análisis medioambiental, donde es habitual obtener un gran número de datos experimentales. Cuando estos tratamientos matemáticos deben extenderse simultáneamente a muchos parámetros, las técnicas se denominan *multivariantes*. En los apartados siguientes se tratará brevemente este tipo de análisis estadístico, así como la técnica aplicada en la presente Memoria.

Dadas las características de los sistemas ambientales, las técnicas de análisis multivariante más utilizadas en relación con este tipo de datos son las técnicas de *análisis no supervisado*, tales como análisis cluster, análisis del factor y componentes principales. Estas técnicas se han utilizado ampliamente para llevar a cabo la interpretación de una gran variedad de datos medioambientales; como por ejemplo para asignar posibles fuentes de contaminación atmosférica^[242], para agrupar muestras en función de variaciones estacionales y condiciones meteorológicas^[243] o en función de sus propiedades y procedencia^[244], para llevar a cabo estudios anuales de bifenilos policlorados (PCBs)^[245] y caracterizar los compuestos orgánicos volátiles^[246] presentes en aire ambiente, para interpretar resultados de ejercicios de intercomparación^[247], para estudiar la distribución de diversos componentes en agua de mar^[248], rocas^[249], suelos^[250] y sedimentos^[251], etc...

Se encuentran también en la bibliografía algunas aplicaciones de los *métodos supervisados*, tales como el método SIMCA (*Soft Independent Modelling of Class Analogies*), distancias absolutas, o método de los K vecinos más próximos (*K-Nearest Neighbour*, *KNN*) para llevar a cabo, por ejemplo, la clasificación de aceites de oliva virgen^[252], para evaluar la calidad de gasolinas^[253], para determinar cambios en las propiedades de los residuos sedimentarios de los ríos causados por descargas de efluentes industriales^[254], la clasificación de aceites de petróleo para identificar el origen de manchas de petróleo encontradas en el mar^[255], etc...

1.5.1. Introducción a la estadística multivariante

El Análisis Estadístico Multivariante agrupa un conjunto de métodos estadísticos y matemáticos cuyo objetivo es el estudio de objetos o muestras caracterizados por valores múltiples que el análisis estadístico uni- y bidimensional es incapaz de conseguir. Además, ayuda al analista o investigador a tomar decisiones óptimas en el contexto en el que se encuentre teniendo en cuenta la información disponible para el conjunto de datos analizado^[256].

El estudio de los métodos de análisis multivariante puede enfocarse a muy distintos niveles. Mientras que su desarrollo queda reservado a los matemáticos y estadísticos, su empleo práctico no requiere de elevados conocimientos de este tipo, siendo los únicos requisitos para su empleo:

- la existencia de datos numéricos relevantes en relación con un problema determinado,
- el conocimiento de la técnica a emplear,
- la disponibilidad de los medios de cálculo necesarios.

El análisis multivariante se basa en la existencia de ciertas estructuras en los datos, que pueden reflejarse en expresiones matemáticas que reciben el nombre de modelos. La elección de un modelo u otro está en función del tipo de datos y de los objetivos de nuestro estudio. El resultado debe ser, en cualquier caso, una información procesada para que podamos interpretarla más fácilmente. El paso final de esta interpretación será una toma de decisiones en función de dichos resultados.

Las técnicas de análisis multivariante se pueden clasificar en dos grupos^[257]:

- Métodos de dependencia, que estudian la asociación entre las distintas variables, es decir, las relaciones entre ellas, donde parte de estas variables dependen o se miden en función de las otras. Subyace en ellos siempre un interés predictivo. Dentro de estos métodos destacan la regresión múltiple, el análisis discriminante, los métodos log-lineales y logit, el análisis de correlación canónica y el análisis multivariante de la varianza.

- Métodos de interdependencia, que estudian las asociaciones que se presentan entre variables sin distinción de tipos entre ellas. Tienen un interés descriptivo y proporcionan una idea intuitiva de la estructura de los datos simplificándolos, lo cual se logra normalmente por reducción de dichos datos. Ejemplos de estos métodos son el análisis de componentes principales, análisis factorial, escalas multidimensionales, análisis de correspondencias y el análisis cluster.

En función de los objetivos, los métodos de análisis multivariante pueden agruparse a su vez en tres tipos:

- Métodos no supervisados (análisis de la estructura de los datos): Su objetivo es observar los datos, deduciendo sus posibles estructuras y buscando modelos a los que puedan ajustarse.
- Métodos supervisados (técnicas de agrupamiento y clasificación): En ellos se conoce la asignación de las muestras a distintas categorías. Su objetivo es la deducción de reglas de clasificación y su aplicación a nuevas muestras.
- Métodos de predicción (regresión): Los datos deben ajustarse a un modelo determinado, y el objetivo es la determinación de los parámetros del modelo, generalmente para su uso en la predicción de nuevos datos.

Sin embargo, esta clasificación no es absoluta. Por ejemplo, a veces la regresión puede emplearse para analizar la estructura de los datos o para llevar a cabo una clasificación. Por otro lado, ciertos métodos de cálculo combinan varios objetivos. A pesar de ello, los métodos que posteriormente se expondrán se agrupan según esta clasificación.

Las etapas de un análisis multivariante pueden sintetizarse en^[256]:

1. Objetivos del análisis: se define el problema especificando los objetivos y las técnicas multivariantes que se van a utilizar. El investigador debe establecer el problema en términos conceptuales definiendo los conceptos y las relaciones fundamentales que se van a investigar. Se deben establecer si dichas relaciones van a ser relaciones de dependencia o de interdependencia. Con todo esto se determinan las variables a observar.

Entre los objetivos más habituales destacan la reducción del número de datos, la predicción (interpolación, extrapolación y suavizado), el cálculo de parámetros, el análisis de agrupaciones y la discriminación.

2. Diseño del análisis: se determina el tamaño muestral, las ecuaciones a estimar y las distancias a calcular (si procede), y las técnicas de estimación a emplear. Una vez determinado todo esto se proceden a observar los datos.
3. Hipótesis del análisis: se evalúan las hipótesis subyacentes a la técnica multivariante. Dichas hipótesis pueden ser de normalidad, linealidad, independencia, homocedasticidad, etc. También se debe decidir qué hacer con los datos perdidos o no determinados.
4. Realización del análisis: se estima el modelo y se evalúa el ajuste de los datos. En este paso pueden aparecer datos anómalos (*outliers*) o influyentes, cuya influencia sobre las estimaciones y la bondad del ajuste se debe analizar.
5. Interpretación de los resultados: dichas interpretaciones pueden llevar a reespecificaciones adicionales de las variables o del modelo con lo cual se puede volver de nuevo a los pasos 3 y 4. Esta interpretación puede ser simplemente descriptiva o tratar de implicar relaciones causa/efecto.
6. Validación del análisis: consiste en establecer la validez de los resultados analizando si los resultados obtenidos con la muestra se generalizan a la población de la que procede. Para ello se puede dividir la muestra en varias partes en las que el modelo se vuelve a estimar y se comparan los resultados. Otras técnicas que pueden utilizarse son las técnicas de remuestreo (*jackknife* y *bootstrap*).

1.5.2. Análisis de conglomerados o análisis cluster

El objetivo del *Análisis de Conglomerados* o *Análisis Cluster* es clasificar una muestra de entidades (individuos o variables) en un número pequeño de grupos de objetos de forma que, por un lado, los objetos pertenecientes a un mismo grupo sean muy semejantes entre sí (es decir, que el grupo esté cohesionado internamente) y, por el otro, los objetos pertenecientes a grupos diferentes tengan un comportamiento distinto con respecto a las variables analizadas (es decir, que cada grupo esté aislado externamente de los demás grupos)^[258].

Esta técnica es eminentemente exploratoria puesto que la mayor parte de las veces no utiliza ningún tipo de modelo estadístico para llevar a cabo el proceso de clasificación. Se la podría calificar como una técnica de aprendizaje no supervisado y puede llegar a ser muy útil como una herramienta de elaboración de hipótesis acerca del problema considerado sin imponer patrones o teorías previamente establecidas.

Los métodos de análisis cluster pueden dividirse^[259]:

- según los elementos clasificados:
 - a) *análisis cluster de tipo Q*: si se trata de sistemas u objetos. Es el más utilizado.
 - b) *análisis cluster de tipo R*: si se trata de lograr la agrupación de las distintas variables estudiadas.
- según la forma de llevar a cabo el agrupamiento:
 - a) *análisis cluster jerárquico o taxonomía numérica*: en cada paso sólo un objeto cambia de grupo y los grupos están anidados en los de pasos anteriores. Si un objeto ha sido asignado a un grupo ya no cambia más de grupo. Los grupos más extensos incluyen a los grupos más sencillos. Dentro de este grupo podemos distinguir entre:
 - *métodos aglomerativos*: comienzan con n clusters de un objeto cada uno. En cada paso del algoritmo se recalculan las distancias entre los grupos existentes y se unen los dos grupos más similares

o menos disimilares. El algoritmo acaba con un único cluster conteniendo todos los elementos.

- métodos divisivos: comienzan con un cluster que engloba a todos los elementos. En cada paso del algoritmo se divide el grupo más heterogéneo. El algoritmo acaba con n clusters de un elemento cada uno.

b) análisis cluster no jerárquico: se procede a la estimación *a priori* de un número de grupos determinados, obteniéndose los elementos que se unen a dicho nivel de agrupamiento.

En cualquier caso, el paso previo que debe llevarse a cabo es decidir la magnitud que vaya a servir como estimador de la similitud entre los elementos. Se han considerado diversas medidas de similitud (o disimilitud), entre las que cabe mencionar^[258]:

- La distancia Minkowski de orden r (para $r \geq 1$), calculada según:

$$DM_{a,b}^r = \sqrt[r]{\sum_{i=1}^m (V_{ia} - V_{ib})^r} \quad (\text{Ec.24})$$

donde m es el número de variables, y V_{ia} y V_{ib} los valores de la variable i para los objetos a y b , respectivamente. A mayor r , mayor énfasis se le da a las diferencias en cada variable.

- La distancia euclídea, que es la distancia Minkowski de orden 2 ($r = 2$):

$$D_{a,b} = \sqrt{\sum_{i=1}^m (V_{ia} - V_{ib})^2} \quad (\text{Ec.25})$$

- La distancia Manhattan o distancia de bloques de ciudad, que es la distancia Minkowski de orden 1 ($r = 1$).
- La distancia métrica de Chebychev, que es la distancia Minkowski de orden infinito ($r \rightarrow \infty$).

Todas estas distancias no son invariantes a cambios de escala por lo que se aconseja estandarizar los datos si las unidades de medida de las variables no son comparables. Además no tienen en cuenta las relaciones existentes entre las variables.

- La correlación entre los objetos a y b .

De todas estas medidas de similitud, las más ampliamente utilizadas son las distancias euclídea y Minkowski, y la correlación.

Análisis cluster jerárquico

Dado que los datos que van a tratarse no pertenecen *a priori* a grupos predeterminados, la única técnica válida para el tratamiento de los mismos es el uso de las técnicas de análisis cluster jerárquico.

En este caso es preciso escoger una función objetivo o criterio para decidir cuáles deben ser los elementos individuales o los clusters que se deben agrupar, y para calcular la medida de similitud entre el nuevo cluster formado y los restantes elementos o clusters del conjunto. Entre los criterios más utilizados destacan:

- Enlace simple o vecino más próximo.
- Enlace completo o vecino más alejado.
- Enlace medio entre grupos.
- Enlace medio dentro de los grupos.
- Método del centroide.
- Método de la mediana.
- Método de Ward.

La agrupación de las muestras de acuerdo con su similitud o disimilitud suele representarse mediante *dendrogramas*, que muestran el esquema de agrupamiento de las muestras a medida que aumenta el valor de la medida de similitud (Figura 11). El eje vertical muestra la *semejanza* entre los objetos a y b , calculada mediante la expresión siguiente:

$$s_{ab} = 1 - d_{ab} / d_{\max} \quad (\text{Ec.26})$$

donde d_{ab} es la diferencia entre los objetos a y b , y d_{\max} la distancia máxima entre cualquier par de objetos. Obviamente, la semejanza toma valores de 0 (para puntos coincidentes) a 1 (para los puntos más alejados). La etapa en la que se detiene el agrupamiento, y que determina el número de grupos en la clasificación final, se debería decidir por un criterio químico^[260].

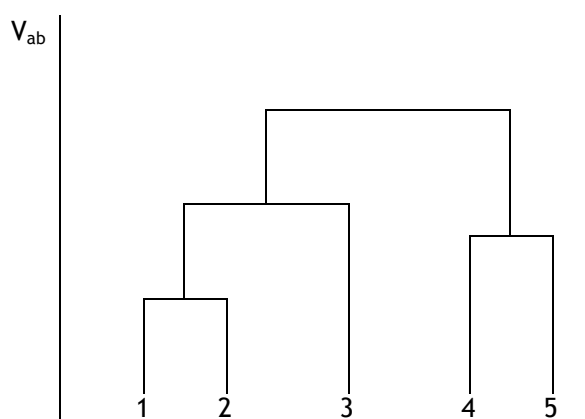


Figura 11. Ejemplo de dendrograma obtenido tras realizar un análisis cluster.

Conviene señalar que existe un cierto peligro de obtener como resultado del análisis no una clasificación de los datos sino una disección de los mismos en distintos grupos que en realidad sólo existen en la memoria del ordenador. El conocimiento que el analista tenga acerca del problema decidirá cuáles de grupos obtenidos son significativos y cuáles no.

Un criterio ampliamente utilizado para evaluar la significación de los clústeres es el análisis de la varianza (ANOVA). Para ello, se comparan las varianzas de los datos correspondientes a los elementos que se han unido tras la formación del cluster y la varianza media de los datos correspondientes a dichos elementos antes de su unión. Si la formación del cluster no provoca un aumento de la varianza, se considera que el cluster formado es significativo.

CAPÍTULO 2. INSTRUMENTACIÓN, MATERIALES Y REACTIVOS

2.1. INSTRUMENTACIÓN

2.1.1. Espectrómetro de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS)

El ICP-MS que se ha utilizado en la realización del presente trabajo es un espectrómetro de masas de cuadrupolo Finnigan MAT modelo SOLA (Finnigan MAT GmbH, Bremen, Alemania), con las siguientes características:

El sistema de introducción de muestras está constituido por un nebulizador concéntrico tipo Meinhard y una cámara de nebulización refrigerada por agua a 5 °C. Una bomba peristáltica de dos canales (Gilson Minipuls, Middleton, WI, USA) introduce la muestra en el nebulizador y elimina el drenaje de la cámara de nebulización.

Está provisto de un generador de radiofrecuencia (Henry Electronics Inc., Los Ángeles, CA, USA) que opera a 27,12 MHz y proporciona una potencia máxima de 2,5 kW.

La interfase del equipo está compuesta de un cono de muestreo (1,1 mm de diámetro interno), *skimmer* (0,8 mm) y cono de aceleración (0,8 mm). Todos los conos son de níquel y la distancia entre ellos es de 8 mm.

El analizador de masas es un cuadrupolo (Balzers, modelo QMS 511, Hudson, NH, USA) compuesto por cuatro electrodos cilíndricos de 300 mm de longitud y 16 mm de diámetro.

Este instrumento incorpora dos detectores: una caja de Faraday y un multiplicador de electrones de dínodo continuo (modelo 4870, Galileo Electro-Optics Corp., Sturbridge, MA, USA), de mayor sensibilidad. La elección de uno u otro se lleva a cabo automáticamente en función de la intensidad del haz de iones.

El sistema de vacío consta de tres bombas turbomoleculares de 60, 240 y 330 l·s⁻¹, modelos TPU 062, TPU 240 y TPU 330, respectivamente (Balzers-Pfeiffer GmbH, Assar, Alemania) y dos bombas rotatorias de 18 y 12 m³·h⁻¹ (Edwards, West Sussex, Reino Unido), capaces de proporcionar un vacío en la región del cuadrupolo inferior a 4.10⁻⁵ torr.



Figura 12. Espectrómetro de Masas con Fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo.

2.1.2. Espectrómetro de Masas de Ionización Térmica (TIMS)

El espectrómetro de masas de ionización térmica de que se dispone en el laboratorio consta de un analizador de sector magnético de 60° y 12" de radio de curvatura, y un colector único tipo caja de Faraday. Este instrumento, prototipo del NBS (*National Bureau of Standards*), actual NIST (*National Institute of Standards and Technology*) y adquirido en el año 1969, es único en cuanto a la combinación de todos sus componentes. Sus distintas unidades son o bien comerciales o bien han sido desarrolladas por el NBS o por el CIEMAT.

La fuente de iones está compuesta por un sistema de filamentos y un sistema de rendijas. El sistema de rendijas está formado, a su vez, por siete lentes electrostáticas separadas mediante espaciadores cerámicos y situadas de modo que la distancia entre cada lente y el filamento de ionización sea el doble que la distancia entre el filamento y la lente precedente. La fuente se desmonta para su limpieza de forma regular y siempre que las composiciones isotópicas del elemento a analizar sean muy diferentes. Las lentes electrostáticas, los separadores cerámicos y los elementos metálicos se calientan en una disolución de ácido nítrico 1:5 sobre una placa calefactora sin llegar a ebullición. Los postes cerámicos sobre los que se montan las lentes se calientan en agua hasta ebullición. Posteriormente todos los componentes se aclaran con agua y se secan en estufa a 100°C .

durante 16 h. Una vez secas, se monta la fuente y se mantiene en un desecador hasta su uso. Los soportes metálicos de los filamentos se lavan de igual manera en ácido nítrico 1:5.

El colector está compuesto por seis rendijas de supresión que eliminan las partículas secundarias cargadas, una rejilla de transmisión que registra el 50 % de la corriente iónica total y protege las rendijas de supresión, y la rejilla de definición del colector.

El sistema de medida consta de un electrómetro paramétrico con resistencias de 10^9 , 10^{10} y $10^{11} \Omega$, que mide los iones que impactan en el colector y que está conectado a un voltímetro digital (HP 3456A, Hewlett Packard, Loveland, CO, USA).

El campo magnético se controla mediante una sonda magnética tipo Hall conectada a un gaussímetro, el cual convierte la tensión de salida en el campo magnético equivalente y controla la alimentación de la sonda y otros parámetros que afectan a su medida.

El sistema de vacío consta de una bomba turbomolecular de $60 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ (modelo TPU 062, Balzers-Pfeiffer) para la fuente de ionización y una bomba de iones de $110 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ (modelo Vaclon, Varian, Palo Alto, CA, USA) para el tubo analizador y el detector. Dentro de la fuente de iones hay un dedo frío que se rellena con nitrógeno líquido durante el análisis para eliminar los vapores condensables, principalmente vapor de agua. Una válvula neumática mantiene el vacío del tubo analizador cuando se pone la fuente a presión atmosférica para llevar a cabo el cambio de muestra.

Todas las operaciones de medida excepto el calentamiento de los filamentos y el enfoque del haz de iones están controladas por un ordenador. El programa informático que se utiliza actualmente fue desarrollado por nuestro laboratorio en *LabVIEW 7.0* (National Instruments, Austin, TX, USA). Las características de dicho programa se explicarán posteriormente en el apartado 4.1.



Figura 13. Espectrómetro de Masas de Ionización Térmica.

2.1.3. Instrumentación auxiliar

- Equipo de Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES), formado por la combinación de los espectrómetros JY48 (dotado de un policromador, 1800 trazos/mm) y JV38VHR (monocromador, 3600 trazos/mm), ambos de Jobin Yvon (Longjumeau, Francia), para el análisis de elementos mayoritarios, minoritarios y traza.
- Equipo de Fosforimetría Cinética Inducida por Láser (KPA), modelo KAP-11 (Chemcheck Instruments Inc., Richland, WA, USA), para llevar a cabo el análisis de uranio.
- Equipo de Espectroscopía de Absorción Atómica de Llama (AAS), modelo 2280 (PerkinElmer, Waltham, MA, USA), para el análisis de Na, K y Li.
- Nebulizador ultrasónico para la introducción de muestras en el ICP-MS, modelo U-6000 AT+ (CETAC Technologies Inc., Omaha, NE, USA). Está compuesto por dos módulos: el módulo de nebulización, constituido por un transductor piezoeléctrico, una cámara de aerosol y las unidades de evaporación y condensación del disolvente; y el módulo de desolvatación, con un tubo recubierto de una membrana de PTFE microporosa y recorrido externamente por una corriente de Ar.

- Máquina de microsoldadura por resistencia con cabeza de accionamiento neumático (modelo S35T10, Soudax Equipements, Francia) y con una potencia máxima de $100 \text{ W}\cdot\text{s}^{-1}$, para la fabricación de los filamentos.

- Equipo de alto vacío para la desgasificación de filamentos (modelo VT-108, Varian) que consta de una cámara semiesférica de vidrio Pyrex de 30 cm de diámetro y un sistema de alto vacío ($<10^{-8}$ torr) compuesto por una bomba iónica de $110 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ (modelo Noble Vaclon, Varian) y dos bombas de tamiz molecular que operan refrigeradas con nitrógeno líquido.



Figura 14. Equipo de alto vacío para la desgasificación de filamentos.

- Equipo para la evaporación de la muestra en el filamento, fabricado por el NIST y compuesto por dos lámparas de infrarrojos colocadas sobre sendos soportes sobre los que se disponen los filamentos, conectados a su vez a dos fuentes de alimentación de 0 a 5 A.

- Lámparas de infrarrojos para la evaporación de las muestras.

- Balanza analítica Sartorius AG (modelo BP210D, Goettingen, Alemania) con una resolución de $0,0001 \text{ g}$ y calibrada mediante un juego de pesas calibradas de clase F-1.

- Sistema de destilación por debajo del punto de ebullición (Berghof, Eningen, Alemania) construido en PTFE y otros polímeros fluorados, para la preparación de agua y ácidos de alta pureza.

- pH-metro (modelo 420A, Orion Research Inc., Beverly, MA, USA).

- Bomba peristáltica de ocho canales (Gilson Minipuls).
- Mortero de ágata, para la homogeneización de muestras sólidas.
- Centrífuga (ORTO modelo DIGICEM, P-Selecta).
- Placa calefactora (modelo PL-5125, Raypa, Barcelona, España).
- Agitador rotativo orbital (serie ARR-8, Bunsen, Madrid, España).
- Baño termostatzado (modelo CC1-220B, Huber, Berching, Alemania).
- Estufa (modelo DIGIHEAT, P-Selecta).

2.2. MATERIALES

- Cinta de renio de alta pureza de dimensiones 0,76 x 0,03 x 10 mm (H. Cross Co, Weehawken, NJ, USA) y soportes de Nichrom (Elecpec, Cary, IL, USA) para la construcción de filamentos. Los filamentos se preparan soldando por resistencia la cinta de renio de alta pureza a los soportes de Nichrom. Se emplea este tipo de soldadura porque no requiere añadir ningún material para la unión de las piezas. Posteriormente los filamentos se introducen en el desgasificador de alto vacío y se calientan mediante un paso de corriente de 5 A durante 1 hora. Al calentarse, los filamentos emiten las impurezas adsorbidas y/o absorbidas en su superficie, de menor presión de vapor, que son eliminadas por el sistema de vacío.
- Soportes de acero inoxidable para montar los filamentos y para introducirlos posteriormente en la fuente de iones, fabricados en el CIEMAT.
- Pipetas y micropipetas de volumen fijo y variable, Gilson y Eppendorf (Hamburgo, Alemania).
- Material de plástico diverso, fabricado en polipropileno (PP), politetrafluoretileno (PTFE), y otros polímeros fluorados. El material de PTFE se lava introduciéndolo en una disolución de ácido nítrico diluido (1:5) y calentando hasta ebullición. Los envases para el almacenamiento de trazadores y muestras, siempre nuevos, se mantienen en una disolución de ácido nítrico al 10 % al menos un día antes de su uso. Todo el material se aclara con agua desionizada y bidestilada, sucesivamente.
- Material de vidrio diverso.
- Columnas de teflón de 1 cm de diámetro y 52 cm de largo (Nalgene, Nalge Nunc Int., Rochester, NY, USA).
- Columnas de polipropileno de 0,8 x 4 cm y 10 ml de capacidad (Poly-Prep, Bio-Rad Laboratories, Hercules, CA, USA).
- Tubos flexibles de Tygon y PTFE.

- Tamiz molecular de 100 micras.
- Filtros de membrana de Nylon de 45 µm (Sartorius, Göttingen, Alemania).
- Software científico *Origin 7.5* (OriginLab Corp., Northampton, MA, USA) de representación gráfica y análisis de datos.
- Herramienta informática *LabVIEW 7.0* (National Instruments) para el desarrollo del programa de control y adquisición de datos en TIMS.
- Paquete informático *Statgraphics Plus 5.0* (StatPoint Inc., Herndon, VA, USA) software de análisis estadístico.

2.3. REACTIVOS

- Disoluciones patrón monoelementales de cada una de las REEs y de otros elementos de interés (Cs, Ba, In, etc...) de $1000 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ de concentración (Alfa, Johnson Matthey, Karlsruhe, Alemania), para la puesta a punto de los métodos de separación y el análisis preliminar de las muestras.
- Disolución patrón multielemental de REEs de $10 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ de concentración (IsoStandards Material S.L., Madrid, España).
- Materiales de referencia certificados *PPREE1* y *SCREE1*, muestras de aguas suministradas por el Dr. P.L. Verplanck, del *U.S. Geological Survey* (Denver, CO, USA).
- Material de referencia certificado *SY-3 Syenite Rock* procedente del *CCRMP* (*Canadian Certified Reference Materials Project*).
- Resina de intercambio catiónico Dowex 50W-X8 de 100-200 mallas de tamaño y H^+ como catión de cambio (Bio-Rad Laboratories).
- Columnas de extracción Ln Resin (Eichrom Industries Inc., Darien, IL, USA) de 2 ml y 100-150 μm de tamaño de partícula. Esta resina contiene el agente extractante HDEHP (ácido di(2-etilhexil) ortofosfórico), disuelto en HNO_3 0,1 M (0,3 % w/v), soportado en un substrato polimérico inerte Amberchrom CG-71 (40 wt%).
- Óxido de europio enriquecido en el isótopo ^{151}Eu en un 99,24 %, y óxido de cerio enriquecido en el isótopo ^{142}Ce en un 93,88 % (STB Isotope Germany GMBH, Hamburgo, Alemania) para la preparación de las disoluciones de trazador de Eu y Ce, respectivamente.
- Agua mineral natural de tipo granítica (Fontvella, manantial de Sant Hilari Sacalm, Gerona, España) para estudiar el posible efecto matriz en el procedimiento de separación de REEs mediante cromatografía de extracción.

- Sílice de calidad para análisis (Merck, Darmstadt, Alemania) para la preparación de gel de sílice que servirá como activador de la ionización.
- Ácido clorhídrico y ácido nítrico de calidad suprapur (Merck).
- Ácido fosfórico, ácido fluorhídrico, ácido perclórico y peróxido de hidrógeno, de calidad para análisis (Merck).
- Cloruro amónico, acetato amónico, ácido oxálico y oxalato amónico, de calidad para análisis (Merk).
- Agua desionizada, producida mediante un sistema de ósmosis inversa.
- Agua bidestilada, preparada mediante la bidestilación en cuarzo del agua desionizada.
- Agua reactivo, preparada a partir de agua bidestilada y posteriormente destilada por debajo del punto de ebullición.

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS ELEMENTAL DE LANTÁNIDOS MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON FUENTE DE PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO

ANÁLISIS ELEMENTAL DE LANTÁNIDOS MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON FUENTE DE PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO

A lo largo de esta sección se presentan las metodologías analíticas desarrolladas para llevar a cabo la determinación de lantánidos mediante ICP-MS en diversas muestras de interés. Se ha organizado en los siguientes apartados:

- Desarrollo de un procedimiento de preconcentración basado en cromatografía de extracción para llevar a cabo la determinación de tierras raras en muestras de aguas subterráneas de naturaleza granítica y con elevados contenidos de metales de transición, del entorno de una antigua mina de Uranio (Mina Ratones, Cáceres).
- Desarrollo de un procedimiento analítico de separación cromatográfica en dos etapas mediante cromatografía de intercambio catiónico y cromatografía de extracción, para llevar a cabo el análisis elemental de REEs en materiales geológicos procedentes del reactor nuclear natural de Bangombé (Gabón), tanto en la muestra de uraninita como en diversas muestras pertenecientes a dos sondeos realizados en el entorno del reactor.
- Aplicación de un procedimiento de extracción secuencial, desarrollado previamente en el CIEMAT, a suelos de cultivo procedentes de la provincia de Córdoba con el objetivo de estudiar la distribución de REEs y llevar a cabo un tratamiento estadístico multivariante de los resultados obtenidos, para evaluar el posible uso de las REEs como trazadores de procesos de erosión.

3.1. ANÁLISIS DE AGUAS SUBTERRÁNEAS

La elucidación del comportamiento geoquímico de las REEs en hidrología se ha visto dificultada durante muchos años debido a la baja concentración de estos elementos en aguas subterráneas y superficiales, generalmente inferior a $1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Con el desarrollo de los equipos ICP-MS la determinación de REEs en este tipo de matrices se ha convertido en una tarea rutinaria. Sin embargo, la detección de todos los elementos del grupo normalmente requiere una etapa previa de concentración dado que suelen estar presentes en concentraciones cercanas o por debajo de los límites de detección de esta técnica. Sin llevar a cabo ningún proceso de preconcentración o separación, los límites de detección habituales en el análisis de REEs mediante ICP-MS son del orden de $0,01 - 0,02 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, con una incertidumbre de aproximadamente un 5 %^[261]. Con la utilización de sistemas de introducción de muestra más eficientes, tales como nebulizadores ultrasónicos, se obtiene una mayor sensibilidad^[262].

En el análisis de muestras de aguas graníticas los límites de detección son generalmente algo más elevados debido a que la retención de REEs por algunas fases minerales presentes en estas áreas reduce el contenido de dichos elementos en el agua por debajo de $10 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$. Por este motivo se han propuesto varios métodos para llevar a cabo la preconcentración de REEs teniendo en cuenta la naturaleza de las muestras. Estos métodos incluyen técnicas tales como la co-precipitación^[103,263], la extracción con solventes orgánicos^[264], la cromatografía de intercambio iónico^[265,266] y la extracción en fase sólida^[89,267]. Algunos de estos métodos requieren efectuar el proceso a pH neutro o débilmente ácido y no son adecuados para aquellas muestras que presentan un alto contenido en hierro, manganeso u otros metales de transición, dado que pueden producir la precipitación de hidróxidos y otros efectos concomitantes.

Por su parte, la cromatografía de extracción (*extraction chromatography*) se basa en la adaptación de ciertos extractantes orgánicos altamente selectivos utilizados en la técnica de extracción líquido-líquido en la producción de nuevos materiales cromatográficos (resinas de extracción). Si bien en un principio se utilizó fundamentalmente en radioquímica^[268], posteriormente ha sido utilizada con éxito en el análisis de una gran cantidad de elementos en diversas matrices de interés^[269,270]. Entre sus

principales ventajas destacan su alta selectividad, precisión, sencillez de uso y rapidez. Sin embargo, es una técnica de elevado coste.

En el caso concreto de las tierras raras existen en el mercado unas columnas de extracción denominadas *Ln Resin*, constituidas por un soporte sólido inerte (Amberchrom CG-71) sobre el que está absorbido el extractante orgánico (en este caso, el ácido di(2-etilhexil) ortofosfórico, HDEHP). Dicho agente extractante ha sido utilizado de forma satisfactoria durante más de tres décadas en cromatografía líquido-líquido^[271,272].

La técnica de cromatografía de extracción utilizando este tipo de columnas ha sido aplicada en los últimos años a la preconcentración de REEs, requiriendo, sin embargo, otra etapa de separación previa; bien mediante cromatografía de intercambio iónico^[71,273], co-precipitación con fosfato cálcico^[274,275] o incluso mediante cromatografía de extracción utilizando otros agentes extractantes^[276].

A continuación se presenta el desarrollo de un procedimiento basado en cromatografía de extracción en una sola etapa para llevar a cabo la preconcentración de REEs en muestras de aguas subterráneas con elevados contenidos de hierro y otros elementos de transición^[277], utilizando las columnas *Ln Resin* anteriormente descritas. Con este método se ha conseguido, no sólo la simplificación del análisis al realizarlo en una única etapa, sino además la obtención de unos factores de preconcentración del orden de 100 e incluso superiores.

3.1.1. Estudio del emplazamiento, descripción y caracterización de las muestras

Las muestras con las que se llevó a cabo este estudio provienen de una antigua mina de uranio (Mina Ratones) localizada en la parte centro-meridional del plutón granítico de Albalá, perteneciente al Batolito Central de Extremadura^[278] y situado al sur de la carretera de Albalá a Casas de Don Antonio, en la provincia de Cáceres. Ocupa una franja de terreno de unos 300 m de largo y 100 m de ancho, orientada en dirección NNE-SSO, subhorizontal y con ligera pendiente hacia el sur^[279].

Dos diques de cuarzo, subverticales, de dirección NNE-SSO fueron explotados por la Junta de Energía Nuclear (JEN), actual CIEMAT, entre 1955 y 1975. Esta mina destacaba por su riqueza y por el volumen de su mineralización. En 1997 ENRESA inició el desarrollo del “*Plan de Restauración de Antiguas Minas de Uranio*”, cuyo objetivo era la recuperación de los terrenos alterados por las explotaciones mineras de uranio. El proyecto abarcó la protección de las aguas superficiales y subterráneas, el sellado y cierre de pozos, chimeneas y hundimientos susceptibles de implicar riesgos para el ser humano, y la revegetación de las zonas de forma que quedasen integradas en el entorno, y así reducir el impacto ambiental y paisajístico. En 1999 concluyeron los trabajos de restauración de la mina.

Durante muchos años el plutón granítico de Albalá ha sido objeto de numerosos estudios, entre los que destacan los estudios cartográficos^[280], petrológicos^[281] o petrológico-estructurales^[278,282], geofísicos^[283,284], geoquímicos^[123,285,286], etc...

En uno de dichos trabajos^[285] se llevó a cabo un estudio del impacto ambiental de Mina Ratones sobre las aguas superficiales y subterráneas del emplazamiento, tras la restauración de la mina. Para ello se realizaron una serie de sondeos con una profundidad entre 65 y 500 m. El mapa de la localización de dichos sondeos y sus características principales se presentan en la Figura 15 y en la Tabla 9, respectivamente.

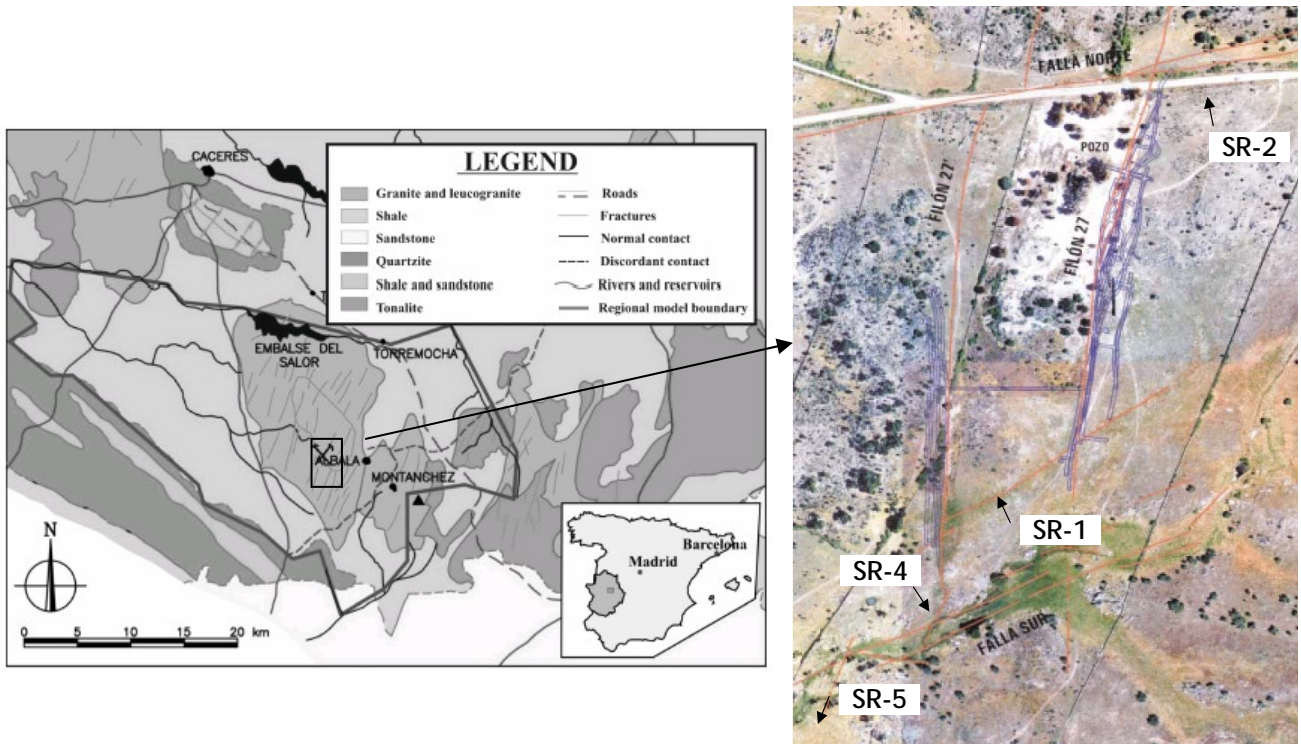


Figura 15. Mapa de situación de Mina Ratones (Albalá, Cáceres) y localización de los sondeos^[285].

Sondeo	Coord. X UTM	Coord. Y UTM	Inclinación (°)	Longitud (m)	Profundidad total (m)	Diámetro (mm)	Tramo	Profundidad (m)
SR1	739507	4347966	30	76,08	65,89	101	SR1-T1	50,11 - 76,08
SR2	739687	4348292	20	79,19	74,41	101	SR2-T1	37,48 - 79,19
SR4	739411	4347882	20	124,76	117,24	101	SR4-T3	0,00 - 36,98
SR5	739238	4347563	0	500,88	500,88	101	SR5-T1	458,6 - 469,6
							SR5-T2	417,6 - 427,1
							SR5-T3	203,1 - 213,1
							SR5-T4	138,6 - 149,1
							SR5-T5	61,10 - 71,60

Tabla 9. Principales características de los sondeos efectuados en Mina Ratones^[285].

Uno de los objetivos parciales de dicho estudio era la caracterización de las aguas subterráneas del área de posible influencia de la mina; tarea que, en su mayor parte, fue realizada por distintos laboratorios de la División de Química del CIEMAT.

Cada sondeo iba encaminado a obtener una información concreta. Por ejemplo, el sondeo SR1 permitiría tener un conocimiento completo del agua que teóricamente interacciona con la fuente de posibles contaminantes, evaluar su movilidad y su impacto en la zona de descarga de la mina. Con el sondeo SR2 se pretendía la caracterización de las aguas que circulan por la falla norte a una profundidad de 58-60 m (agua de recarga de la mina). Con el SR4, la caracterización de las aguas que circulan por la falla sur (camino preferente de descarga de las aguas de la mina). Y, finalmente, con el sondeo SR5 se pretendía determinar el posible impacto de la mina sobre aguas profundas (500 m) así como conocer las características hidrogeoquímicas de un granito hasta dicha profundidad.

Una vez recolectadas las muestras se filtraron utilizando filtros de 0,45 μm , se acidularon en su caso hasta un pH inferior a 1,5 y fueron distribuidas a los distintos laboratorios para su análisis. A continuación se presentan los resultados más relevantes correspondientes a la caracterización de las muestras sondeadas^[286].

Las aguas subterráneas del entorno de Mina Ratones son, por lo general, aguas escasamente mineralizadas y con conductividades eléctricas inferiores a 700 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Presentan valores de pH próximos a la neutralidad, no hay presencia de oxígeno disuelto y alcanzan su temperatura máxima (29,5 °C) entre 458,6 y 469,6 metros de profundidad. Los principales parámetros físico-químicos medidos *in situ* se presentan en la Tabla 10.

Sondeo	CE ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	pH	O ₂ (mg·l ⁻¹)	T (°C)	Eh (eV)
SR1-T1	485	7,00	0,10	16,0	-200
SR2-T1	152	7,75	0,10	16,0	-190
SR4-T3	690	8,05	0,10	17,8	-310
SR5-T1	528	7,94	0,00	29,5	-300
SR5-T2	578	7,75	0,00	28,0	-280
SR5-T3	460	7,93	0,00	23,4	-280
SR5-T4	340	7,70	0,00	21,3	-130
SR5-T5	311	7,05	0,10	19,5	-38

Tabla 10. Principales parámetros físico-químicos medidos *in situ* en las aguas subterráneas del entorno de Mina Ratones^[286].

Atendiendo a sus constituyentes mayoritarios se clasifican como aguas que evolucionan desde el tipo sulfatadas magnésicas al tipo bicarbonatadas magnésicas, excepto en la intersección con la falla norte (SR2) y en la roca granítica cortada en el sondeo SR5, que corresponden a aguas típicamente graníticas que evolucionan desde el tipo bicarbonatadas sódicas magnésicas al tipo bicarbonatadas sódicas. Un resumen de los resultados analíticos de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza más relevantes se presenta en la siguiente tabla:

Sondeo	SR1-T1	SR2-T1	SR4-T3	SR5-T1	SR5-T2	SR5-T3	SR5-T4	SR5-T5
HCO_3^- (mg·l ⁻¹)	243	64	178	314	321	273	186	178
F (mg·l ⁻¹)	1,67	0,42	0,54	0,34	0,37	0,71	0,44	0,51
I (mg·l ⁻¹)	0,03	<0,02	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Cl (mg·l ⁻¹)	7,9	5,4	7,8	18,0	26,0	13,0	11,0	11,0
Br (mg·l ⁻¹)	<0,02	<0,02	0,20	0,38	0,21	0,84	0,27	0,37
NO_3^- (mg·l ⁻¹)	<0,1	<0,1	<0,1	1,40	2,80	1,10	3,50	6,20
SO_4^{2-} (mg·l ⁻¹)	41,7	13,7	170,3	1,6	8,9	2,1	9,0	1,6
S^{2-} (mg·l ⁻¹)	2,2	1,5	0,8	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Ca (mg·l ⁻¹)	35,0	3,3	36,0	7,0	7,2	9,3	16,0	13,0
Mg (mg·l ⁻¹)	26,3	5,9	34,3	5,0	7,2	6,9	9,9	7,9
Na (mg·l ⁻¹)	21,0	21,0	43,7	110,0	115,0	88,0	39,0	40,0
K (mg·l ⁻¹)	2,80	1,10	2,20	2,90	2,80	2,40	3,70	3,80
Fe^{2+} (μg·l ⁻¹)	13600	411	15500	19	27	44	5	787
Fe (mg·l ⁻¹)	16,1	0,63	15,8	0,09	0,13	0,06	<0,03	0,90
SiO_2 (mg·l ⁻¹)	34,6	60,4	25,4	26,0	23,1	23,1	30,1	24,2
Li (mg·l ⁻¹)	0,16	0,22	0,36	0,73	0,77	0,63	0,31	0,37
U (μg·l ⁻¹)	18	<1	43	1	2	2	46	2
As (μg·l ⁻¹)	2600	125	51	46	35	35	137	138
Sr (μg·l ⁻¹)	70	8	90	61	66	46	41	33
Zn (μg·l ⁻¹)	33	474	66	11	23	35	152	50
Mn (mg·l ⁻¹)	2,63	0,31	1,40	<0,03	<0,03	0,04	0,19	0,15

Tabla 11. Resumen de los resultados más relevantes del análisis de las muestras de aguas subterráneas del entorno de Mina Ratones^[286].

3.1.2. Desarrollo de un procedimiento de preconcentración y separación

El procedimiento de preconcentración de tierras raras en una sola etapa desarrollado se describe a continuación. Un esquema resumido se presenta en la Figura 16. En primer lugar se procedió al acondicionamiento de las columnas Ln Resin, antes de su uso. Para ello, se adicionaron 20 ml de una disolución de HNO_3 0,01 M.

Antes de cargar las muestras en la columna fue preciso ajustar el pH a 2 con ácido nítrico concentrado para evitar la precipitación de elementos tales como el hierro y la posible co-precipitación de REEs, lo que daría lugar a resultados erróneos.

Debido al elevado volumen de muestra (1000 ml), el paso de las mismas a través de la columna se llevó a cabo con la ayuda de una bomba peristáltica de ocho canales, la cual mantenía un caudal constante de $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ tanto para la introducción de la muestra como para el drenaje de las columnas.

Cuando todo el volumen de muestra se hubo cargado en la columna, se procedió a la elución de las REEs presentes. Para ello se utilizó una disolución de HNO_3 7M. Se añadieron 20 ml de dicho ácido y se recolectaron en un vaso de teflón.

A continuación se evaporó a sequedad la solución obtenida bajo lámpara de infrarrojos y el residuo final se disolvió en 10 ml de ácido nítrico al 2 % (v/v). Dado que en el posterior análisis mediante ICP-MS se iba a utilizar la técnica de patrón interno con cesio, esta disolución contenía, a su vez, $1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ de Cs.

Con esta disolución final se llevó a cabo el análisis de las tierras raras medias (*MREEs*, *Middle Rare-Earth Elements*) y pesadas (*HREEs*), que son las menos abundantes. Para el análisis de las tierras raras ligeras, más abundantes, se diluyó 10 veces la disolución anterior con una disolución de $1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ de Cs.

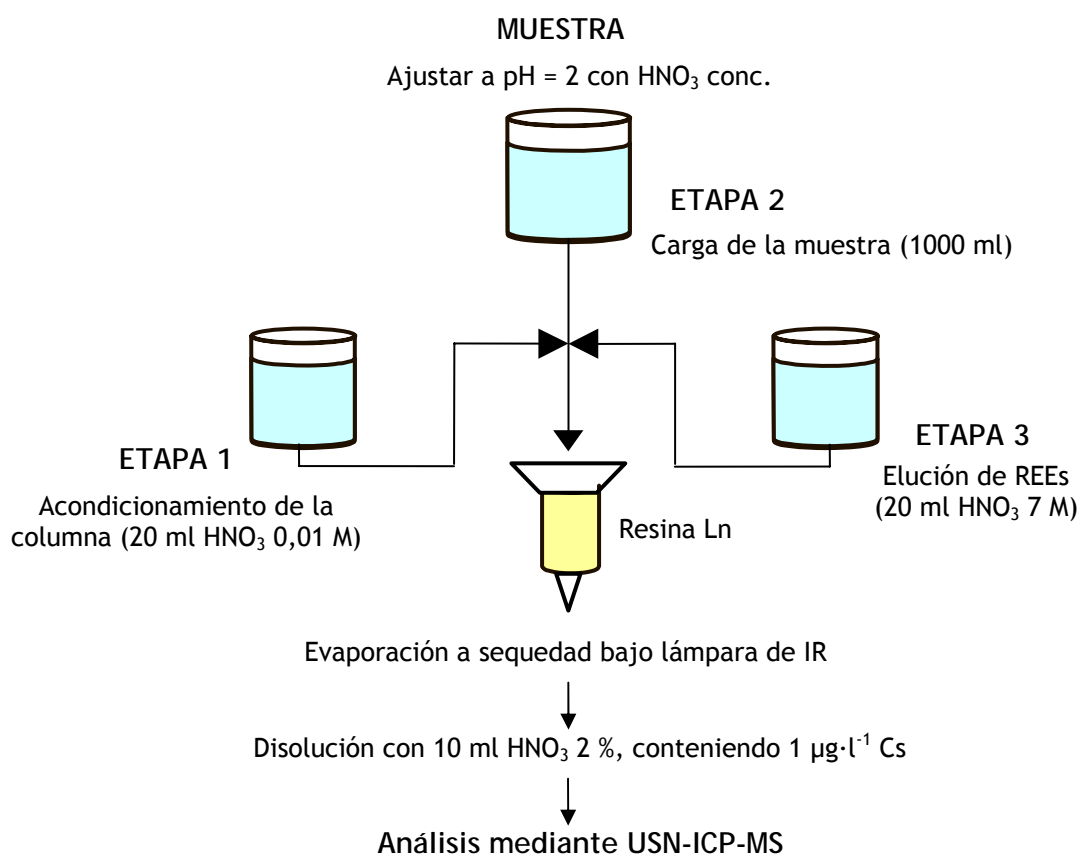


Figura 16. Esquema del procedimiento de separación de REEs aplicado a muestras de aguas subterráneas de Mina Ratones.

3.1.2.1. Optimización del procedimiento cromatográfico

La metodología descrita en el apartado anterior se estableció tras la realización de unos ensayos de optimización en los que se evaluaron ciertas variables, tales como el efecto de la concentración de ácido nítrico tanto en la retención como en la elución de las REEs, y el efecto del caudal de los eluyentes a lo largo de todo el proceso; los cuales se comentan a continuación.

Efecto de la concentración de ácido

La cromatografía de extracción es fuertemente dependiente del pH de las disoluciones empleadas debido a la posibilidad de protonación de los ligandos orgánicos, con lo que se inhibe su capacidad complejante. Este parámetro es uno de los factores más críticos que han de tenerse en cuenta a la hora de establecer de las condiciones experimentales óptimas del método cromatográfico.

Para determinar el pH óptimo del proceso de preconcentración y separación de REEs se llevaron a cabo varios ensayos en los que se iba variando paulatinamente la concentración de ácido nítrico desde 0,003 M a 14 M.

Los experimentos se realizaron por triplicado utilizando una disolución de REEs que contenía $1 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ de cada elemento. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 17. La incertidumbre de las recuperaciones obtenidas fue, en todos los casos, próxima al 2 %.

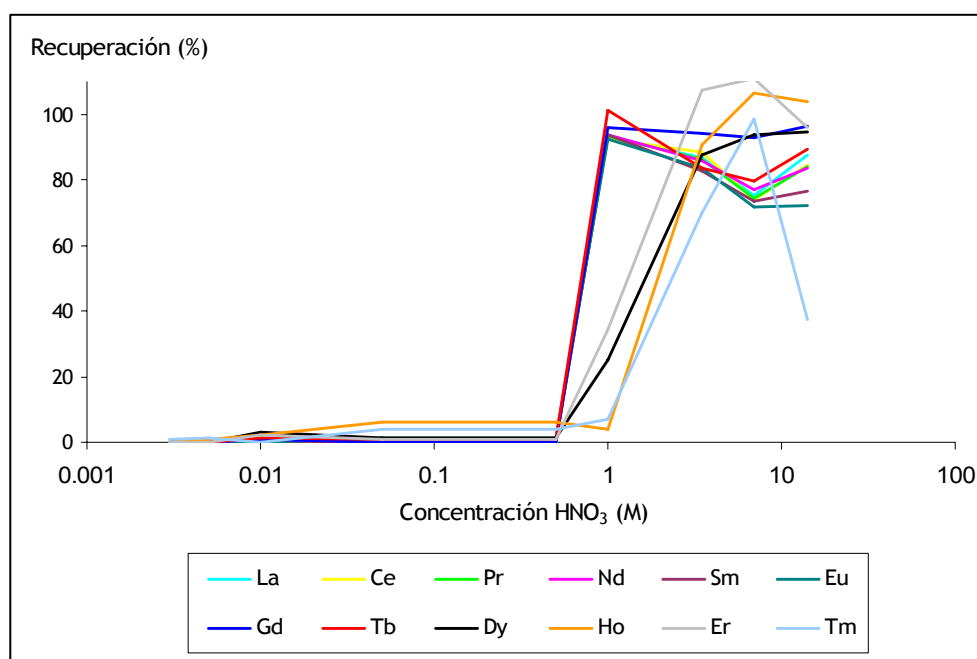


Figura 17. Efecto de la concentración de ácido nítrico en la recuperación total.

A la vista de la figura puede observarse que la retención de REEs es cuantitativa para concentraciones de ácido nítrico inferiores a 0,01 M (pH 2). Por ello se empleó esta concentración de ácido para cargar las muestras en la columna.

Con respecto a la elución de las REEs, el porcentaje de recuperación máximo para todos los elementos estudiados se obtuvo con una concentración 7M de HNO₃. Además se observó que una concentración de ácido más elevada no producía un aumento significativo en la eficiencia del proceso.

Efecto del caudal de los eluyentes

El efecto del caudal de los eluyentes empleados en los procesos de adsorción y desorción también fue estudiado. Para ello se varió dicho parámetro de 1 a 5 ml·min⁻¹ y se observó que se obtenían mejores resultados para caudales menores. Un caudal de 1 ml·min⁻¹ es adecuado para ambos procesos de retención y elución de REEs.

3.1.2.2. Efectos de matriz

Los posibles efectos de matriz que pueden afectar a la eficiencia del proceso de separación fueron evaluados llevando a cabo una serie de experimentos en los que se utilizó agua mineral natural de composición y características similares a las de las muestras estudiadas, trazada con diferentes concentraciones de tierras raras.

Para ello, a 250 ml de agua mineral comercial (agua Fontvella) de tipo granítica y procedente del manantial de Sant Hilari Sacalm (Gerona) se le añadieron concentraciones variables de REEs: de 5 a 5000 ng, en el caso de LREEs, las más abundantes, y de 0,08 a 250 ng, en el caso de HREEs, las menos abundantes. El análisis se llevó a cabo utilizando el método de adiciones estándar, teniendo además en cuenta las abundancias de cada uno de los elementos en el condrito C1^[34].

El gráfico obtenido tras la realización del método de adiciones estándar presenta líneas rectas bien definidas para todos los elementos estudiados, tal y como se indica en la Tabla 12. Además, para cada elemento se comprobó que la pendiente obtenida mediante el método de adiciones estándar era similar o comparable con la pendiente de la recta de calibrado, indicando la ausencia de efectos de matriz relevantes de los principales constituyentes de las muestras, probablemente debido al alto grado de selectividad que esta resina tiene para los elementos del grupo de las tierras raras.

<i>Elemento</i>	<i>Pendiente</i>	<i>Ordenada en el origen</i>	<i>Coeficiente de correlación</i>	<i>Concentración estimada (ng·l⁻¹)</i>
<i>La</i>	1,022 ± 0,018	9,2 ± 2,0	0,9994	9,0 ± 2,0
<i>Ce</i>	1,051 ± 0,020	17,5 ± 4,4	0,9993	16,7 ± 4,4
<i>Pr</i>	1,087 ± 0,018	1,73 ± 0,41	0,9994	1,59 ± 0,39
<i>Nd</i>	1,099 ± 0,016	8,3 ± 1,8	0,9996	7,6 ± 1,7
<i>Sm</i>	1,114 ± 0,012	1,86 ± 0,28	0,9998	1,67 ± 0,26
<i>Eu</i>	1,210 ± 0,018	0,57 ± 0,10	0,9996	0,471 ± 0,089
<i>Gd</i>	1,104 ± 0,020	1,15 ± 0,22	0,9994	1,04 ± 0,21
<i>Tb</i>	0,883 ± 0,081	0,56 ± 0,22	0,9917	0,63 ± 0,29
<i>Dy</i>	1,304 ± 0,018	0,65 ± 0,21	0,9996	0,50 ± 0,16
<i>Ho</i>	0,80 ± 0,13	0,44 ± 0,27	0,9740	0,55 ± 0,39
<i>Er</i>	0,995 ± 0,049	0,69 ± 0,20	0,9976	0,69 ± 0,23
<i>Tm</i>	0,951 ± 0,080	0,091 ± 0,055	0,9930	0,096 ± 0,063

Tabla 12. Parámetros obtenidos tras realizar la regresión lineal para las adiciones estándar de REEs en el agua mineral natural Fontvella.

3.1.3. Optimización de los parámetros instrumentales del ICP-MS

Las condiciones instrumentales con las que se llevó a cabo el análisis de todas las disoluciones obtenidas una vez realizado el procedimiento de separación se resumen en la siguiente tabla. Debido a la relativamente baja concentración de REEs y a la separación previa del resto de constituyentes de la matriz, se optó por la nebulización ultrasónica (USN) en lugar de la nebulización neumática convencional.

<i>Potencia incidente</i>	1300 W
<i>Potencia reflejada</i>	< 5 W
<i>Caudal de gas de refrigeración</i>	15 l·min ⁻¹
<i>Caudal de gas auxiliar</i>	1,2 l·min ⁻¹
<i>Caudal de gas de nebulización</i>	0,90 l·min ⁻¹
<i>Caudal de introducción de muestra</i>	1,0 ml·min ⁻¹
<i>Temperatura de calentamiento USN</i>	130 °C
<i>Temperatura de enfriamiento USN</i>	-3 °C
<i>Canales por u.m.a</i>	18
<i>Nº de scans</i>	6
<i>Pases por scan</i>	8
<i>Dwell time</i>	16 s
<i>Patrón interno</i>	Cs

Tabla 13. Condiciones de operación seleccionadas para el análisis mediante USN-ICP-MS.

Debido a los diferentes intervalos de concentraciones que se esperaban obtener, mayores para las REEs ligeras y menores para las REEs pesadas, la calibración externa del instrumento se llevó a cabo teniendo en cuenta las concentraciones normalizadas al condrito C1. Se prepararon, por tanto, seis disoluciones patrón, siendo las concentraciones menor y mayor de cada elemento las que se muestran en la Tabla 14.

<i>Elemento</i>	<i>Concentración menor (ng·l⁻¹)</i>	<i>Concentración mayor (ng·l⁻¹)</i>
<i>La</i>	2,50	50,0
<i>Ce</i>	5,00	100,0
<i>Pr</i>	0,50	10,0
<i>Nd</i>	2,50	50,0
<i>Sm</i>	0,50	10,0
<i>Eu</i>	1,25	25,00
<i>Gd</i>	2,50	50,00
<i>Tb</i>	0,50	10,00
<i>Dy</i>	2,50	50,00
<i>Ho</i>	0,375	7,50
<i>Er</i>	0,75	15,00
<i>Tm</i>	0,125	2,50

Tabla 14. Concentraciones menores y mayores de los patrones de calibración.

3.1.3.1. Figuras de mérito

Límites de cuantificación

Los límites de cuantificación para cada elemento empleando la calibración instrumental anteriormente mencionada están estrechamente relacionados con la abundancia de los isótopos medidos (Tabla 15). Por ello, para aquellos elementos monoisotópicos, tales como Pr, Tb, Ho y Tm, o aquellos con un isótopo muy abundante, como por ejemplo La y Ce, el límite de cuantificación se estableció en 5 ng·l⁻¹ en la muestra analizada después el proceso de preconcentración. Para aquellos elementos que poseen un patrón isotópico más complejo, con una gran cantidad de isótopos relativamente poco abundantes, tales como Nd, Sm, Gd, Dy y Er, el límite de cuantificación instrumental se estableció en 10 ng·l⁻¹.

<i>Elemento</i>	<i>Isótopos medidos (Abundancia natural, %)⁽¹⁷⁾</i>
<i>La</i>	139 (99,91)
<i>Ce</i>	140 (88,45)
<i>Pr</i>	141 (100)
<i>Nd</i>	143 (12,18), 145 (8,3), 146 (17,19)
<i>Sm</i>	147 (15,0)
<i>Eu</i>	151 (47,8), 153 (52,2)
<i>Gd</i>	157 (15,65)
<i>Tb</i>	159 (100)
<i>Dy</i>	163 (24,9)
<i>Ho</i>	165 (100)
<i>Er</i>	166 (33,6)
<i>Tm</i>	169 (100)

Tabla 15. Isótopos medidos para cada REE y sus abundancias isotópicas.

Considerando un factor de preconcentración de 100, dado que se parte de un volumen de 1000 ml de muestra y al final del procedimiento cromatográfico se recolectan 10 ml, los límites de cuantificación para las muestras fueron 0,05 y 0,10 ng·l⁻¹ para los elementos mono- y poliisotópicos, respectivamente.

Reproducibilidad del método

Para evaluar la reproducibilidad del procedimiento de separación desarrollado se analizó por sextuplicado el agua mineral comercial. Tal y como puede observarse en la Tabla 16, se obtuvieron desviaciones estándar relativas (*Relative Standard Deviation, RSD*) del orden o inferiores al 10 % para aquellos elementos cuya concentración era superior a 1,0 ng·l⁻¹.

Elemento	Promedio ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$)	Desviación estándar ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$)	RSD (%)
<i>La</i>	18,7	1,3	6,9
<i>Ce</i>	24,2	1,1	4,6
<i>Pr</i>	9,8	0,53	5,4
<i>Nd</i>	31,7	2,7	8,6
<i>Sm</i>	9,6	1,2	13
<i>Eu</i>	1,90	0,19	10
<i>Gd</i>	6,63	0,51	7,7
<i>Tb</i>	1,01	0,18	18
<i>Dy</i>	15,0	1,2	7,7
<i>Ho</i>	6,20	0,86	14
<i>Er</i>	17,3	1,3	7,3
<i>Tm</i>	4,15	0,29	7,0

Tabla 16. Reproducibilidad de las medidas.

3.1.4. Validación del método analítico

Para evaluar la exactitud del método propuesto cuatro alícuotas de dos materiales de referencia certificados (*certified reference materials, CRMs*) , *PPREE1* y *SCREE1*, fueron sometidas al procedimiento de cromatografía de extracción anteriormente descrito. Estos CRMs proceden de dos emplazamientos mineros, el *PPREE1* cerca de las montañas de San Juan, Ophir (Colorado) y el *SCREE1* cerca de West Shasta, Redding (California), y fueron elegidos debido a su relativamente elevado contenido en REEs (del orden de $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)^[287]. Precisamente, teniendo en cuenta su alto contenido en REEs y su limitado volumen, se tomó la decisión de reducir el volumen de muestra a 25 ml sin llevar a cabo ninguna variación de las condiciones del método.

Los resultados obtenidos se muestran en detalle en la Tabla 17, expresados como la media de los cuadruplicados. La desviación estándar se indica entre paréntesis.

<i>Elemento</i>	<i>PPREE1</i>		<i>SCREE1</i>	
	<i>Valor certificado</i> ^[287]	<i>Valor obtenido</i>	<i>Valor certificado</i> ^[287]	<i>Valor obtenido</i>
<i>La</i>	80,4 / 5,9	79,1 (2,3)	9,85 / 0,73	9,79 (0,46)
<i>Ce</i>	161 / 8	159,4 (5,6)	24,6 / 2,2	24,2 (1,3)
<i>Pr</i>	21,2 / 1,3	20,9 (1,9)	4,29 / 0,28	4,22 (0,19)
<i>Nd</i>	92,3 / 5,7	91,9 (5,3)	22,1 / 0,9	21,8 (0,4)
<i>Sm</i>	20,3 / 1,5	19,9 (2,1)	6,71 / 0,31	6,69 (0,21)
<i>Eu</i>	5,95 / 0,48	5,58 (0,47)	1,47 / 0,07	1,44 (0,05)
<i>Gd</i>	23,8 / 1,7	23,3 (2,6)	8,21 / 0,65	8,14 (0,31)
<i>Tb</i>	3,65 / 0,33	3,71 (0,41)	1,34 / 0,07	1,37 (0,06)
<i>Dy</i>	22,0 / 0,7	21,5 (0,3)	8,10 / 0,34	8,01 (0,24)
<i>Ho</i>	4,43 / 0,09	4,36 (0,07)	1,61 / 0,06	1,58 (0,06)
<i>Er</i>	11,9 / 0,4	11,7 (0,2)	4,35 / 0,21	4,25 (0,19)
<i>Tm</i>	1,48 / 0,05	1,42 (0,04)	0,582 / 0,023	0,59 (0,02)

Tabla 17. Resultados obtenidos en el análisis de los dos materiales de referencia certificados. (Los valores certificados de los CRMs se indican como valor más probable (Most Probable Value, MPV) / desviación media absoluta (Mean Average Deviation, MAD). Todos los resultados están expresados en $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$).

A la vista de los resultados obtenidos podemos afirmar que existe una buena concordancia entre los valores certificados y los resultados obtenidos, incluso teniendo en cuenta la alta concentración de tierras raras presente en estos materiales de referencia en relación con la concentración que espera encontrarse en las muestras problema.

3.1.5. Aplicación del procedimiento de preconcentración a las muestras de aguas subterráneas de Mina Ratones

Una vez validado el método propuesto se aplicó a las muestra de aguas subterráneas de Mina Ratones, descritas anteriormente.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 18. Debido al volumen de muestra requerido para realizar cada análisis (1 litro) y la limitada cantidad de muestra obtenida de los sondeos, no pudo llevarse a cabo un replicado del análisis.

Muestra	SR1-T1	SR2-T1	SR4-T3	SR5-T1	SR5-T2	SR5-T3	SR5-T4	SR5-T5
La	130	225	21	44	14	21	220	200
Ce	9,6	31	4,7	45	9,8	45	100	56
Pr	0,81	2,7	0,55	4,2	1,4	4,2	12	7,6
Nd	3,2	11	2,1	13	2,3	14	53	17
Sm	0,89	2,5	0,59	3,2	0,40	3,4	7,1	5,7
Eu	0,24	1,5	0,19	0,81	0,15	0,44	1,1	0,96
Gd	0,61	3,1	0,46	1,4	0,20	0,95	1,9	2,1
Tb	0,17	0,66	0,12	0,23	< 0,05	0,13	0,29	0,36
Dy	0,73	3,8	0,38	1,5	0,12	0,53	1,6	1,7
Ho	0,14	0,45	< 0,05	0,15	< 0,05	0,08	0,20	0,41
Er	0,27	0,91	< 0,1	0,45	< 0,1	0,21	0,32	0,89
Tm	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,08	0,26

Tabla 18. Resultados obtenidos (expresados en $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$) tras el análisis de las muestras de aguas subterráneas de Mina Ratones.

Las muestras de aguas subterráneas de las proximidades de la antigua mina de uranio de Mina Ratones presentan, por lo general, una baja concentración de elementos del grupo de las tierras raras. La gráfica del contenido de REEs normalizado a los valores del condrito C1^[34] (Figura 18) muestra un importante enriquecimiento de las REEs ligeras con respecto a las REEs pesadas, y una anomalía positiva de Eu en las muestras SR2-T1 (falla norte) y SR5-T2 (aguas típicamente graníticas). No se han incluido los valores de Tm en dicha gráfica debido a que su concentración está por debajo del límite de cuantificación en la mayoría de las muestras, y su representación junto con los demás elementos de este

grupo podría inducir a errores en la interpretación de los resultados, dando lugar a conclusiones equivocadas acerca de posibles anomalías.

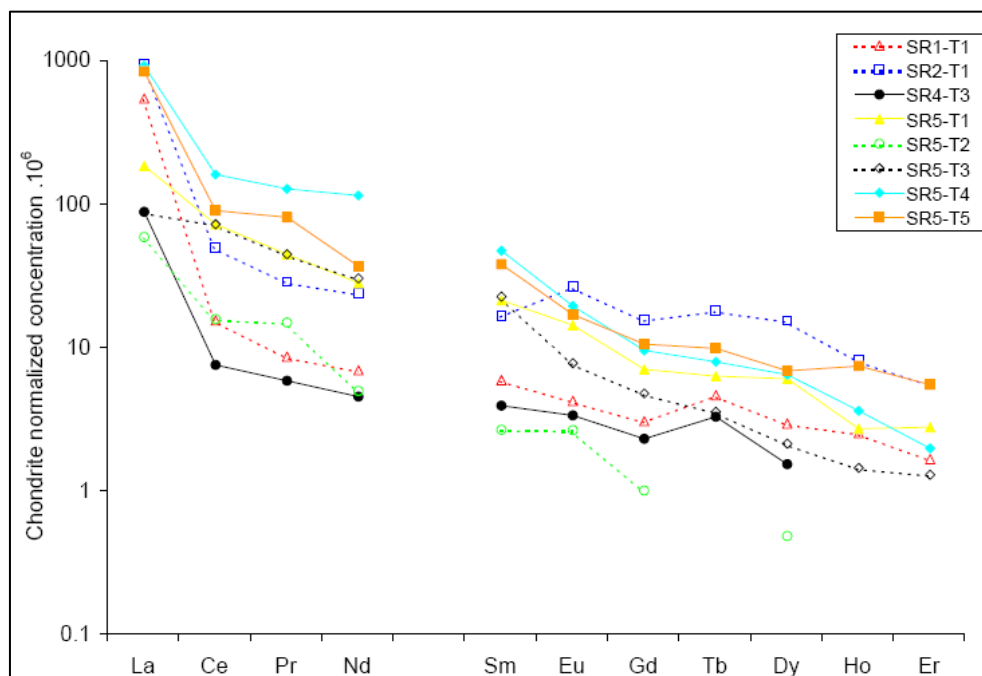


Figura 18. Representación de las concentraciones obtenidas en las muestras de Mina Ratones, normalizadas a los valores del condrito C1^[34]:

Elemento	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
Condrito C1 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	0,2446	0,6379	0,09637	0,4738	0,154	0,05802	0,2043	0,03745	0,2541	0,0567	0,166

Sin embargo, si los datos se normalizan con respecto al granito de referencia del área estudiada (el granito tipo Perdices)^[288], entonces se observa una anomalía positiva de Eu mucho más pronunciada en todas las muestras analizadas (Figura 19).

Aunque en dicha gráfica también se observa un enriquecimiento de La en todas las muestras, éste es el único elemento, junto con el Eu, que presenta un comportamiento diferente comparado con el granito de referencia.

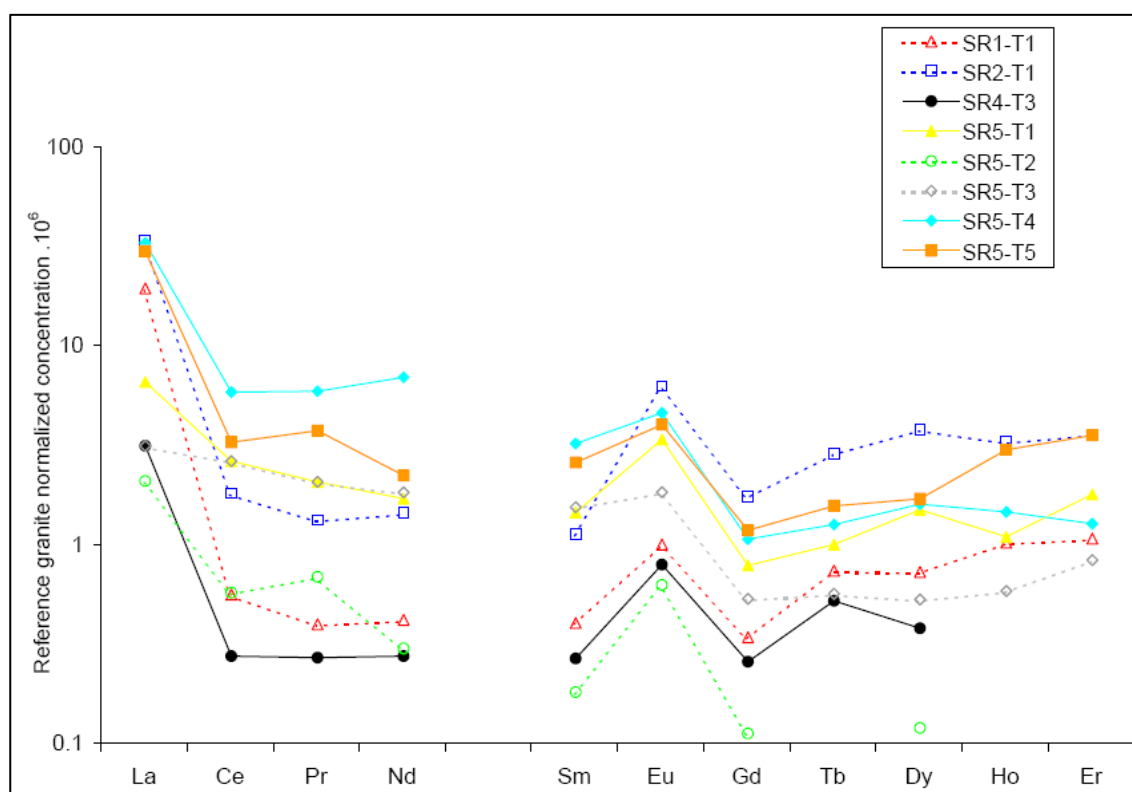


Figura 19. Representación de las concentraciones obtenidas en las muestras de Mina Ratones, normalizadas a los valores del granito de referencia (Tipo Perdices)^[288]:

Elemento	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
Perdices ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	6,854	17,491	2,079	7,815	2,255	0,245	1,822	0,235	1,024	0,14	0,257

El empobrecimiento observado en las REEs pesadas cuando la normalización se realiza con respecto al condrito no es detectado cuando se normaliza con respecto al granito tipo Perdices. Este hecho puede explicarse debido a la presencia de xenotima en el entorno de la mina^[288], la cual contiene importantes cantidades de HREEs en el relleno de las fracturas de las rocas del emplazamiento. Sin embargo, el exceso de La en estas muestras de agua subterránea solamente puede ser explicado por la alta estabilidad de las constantes de los complejos que forma el lantano con algunos aniones inorgánicos presentes en las muestras, principalmente carbonatos.

3.2. ANÁLISIS DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Como se ha comentado anteriormente, la técnica de ICP-MS es una herramienta muy adecuada para la determinación de una gran cantidad de elementos debido a su gran precisión, exactitud y rapidez, así como a sus extremadamente bajos límites de detección, su alta resolución y la posibilidad de realizar análisis isotópicos. Sin embargo, uno de los principales problemas que presenta dicha técnica son las interferencias isobáricas que ciertos elementos o especies pueden ocasionar sobre los analitos de interés.

En el caso concreto de los elementos pertenecientes al grupo de las tierras raras, la situación resulta bastante compleja, dado que los óxidos de bario interfieren isotópicamente sobre las REEs ligeras, al igual que los óxidos de las REEs ligeras interfieren sobre las REEs pesadas.

Si bien dichas interferencias podían solucionarse matemáticamente aplicando una serie de ecuaciones correctoras en el propio software del equipo, en el caso de las muestras de Bangombé existía además la incertidumbre de si las muestras presentaban o no una alteración isotópica debido a los procesos de fisión nuclear que tuvieron lugar en dicho emplazamiento. Por este motivo se consideró necesaria la realización de una etapa de separación química previa de los elementos interferentes, antes de su análisis por ICP-MS.

No se consideró la aplicación del procedimiento de cromatografía de extracción desarrollado en el apartado 3.1.2 para el análisis de aguas subterráneas de Mina Ratones por los siguientes motivos:

En primer lugar, por tratarse de dos tipos de matrices muy distintas. Las muestras procedentes del reactor de Bangombé, al ser muestras geológicas, presentan una matriz muchísimo más compleja que las muestras de aguas subterráneas. Y podría ocurrir que el grueso de la matriz (fundamentalmente elementos alcalinos y alcalino-térreos) llegase a saturar la resina y, por lo tanto, no permitiese la separación cuantitativa de las REEs.

En segundo lugar, la ya comentada posible interferencia isobárica de los óxidos de las LREEs sobre las HREEs. En el caso de las muestras de aguas de Mina Ratones solamente se consideró la obtención de una única fracción de REEs debido a la baja concentración de dichos elementos en las muestras de aguas y, por lo tanto, a la escasa magnitud de las posibles interferencias isobáricas. Sin embargo, en las muestras del reactor de Bangombé el esperado alto contenido en REEs obligó a plantear el experimento de otra manera, llevando a cabo la separación cromatográfica en dos etapas y obteniendo finalmente dos fracciones: una correspondiente a las REEs ligeras y otra a las REEs pesadas.

Por lo tanto, las etapas del procedimiento de separación son las siguientes:

- Separación de REEs de los elementos mayoritarios de la matriz, mediante Cromatografía de Intercambio Iónico (*ion exchange chromatography*), obteniendo una fracción conjunta de Ba + REEs.
- Separación de Ba y REEs en la fracción anteriormente obtenida mediante Cromatografía de Extracción, obteniendo dos fracciones: la correspondiente a las LREEs (La - Nd) y la correspondiente a las HREEs (Sm - Yb).

La Cromatografía de Intercambio Iónico es una forma bastante sencilla de llevar a cabo la separación de los analitos de interés de la matriz en la que están contenidos^[289]. Consiste en poner en contacto la muestra en la que se quiere llevar a cabo la separación con una resina de intercambio iónico que sea capaz de retener los elementos de interés o los elementos no deseados, según el caso. Posteriormente, mediante la adición de una disolución adecuada, tendrá lugar la liberación de los elementos retenidos.

Las resinas de intercambio iónico son estructuras poliméricas tridimensionales insolubles en agua que contienen grupos funcionales iónicos solubles en agua de cuya carga depende el tipo de ión que puede ser intercambiado.

Cuando una disolución que contiene iones positivos se pone en contacto con una resina catiónica, ésta intercambia sus cationes por los de la disolución, según su constante de intercambio, retirándolos de la misma (si la separación tiene lugar adicionando la resina a una muestra en disolución) o reteniéndolos (si la separación tiene lugar en una columna). Del mismo modo, los iones retenidos en la resina pueden ser liberados o eluidos mediante otro anión cuya constante de intercambio sea más favorable. Este proceso se aplica tanto a la eliminación como a la separación de iones, y es similar cuando la disolución contiene iones negativos y se carga sobre una resina aniónica.

3.2.1. Estudio del emplazamiento, descripción y caracterización de las muestras

Las muestras con las que se llevó a cabo este estudio proceden de uno de los reactores nucleares naturales de Oklo, concretamente del reactor nuclear de Bangombé. Además de una muestra del término fuente (uraninita), perteneciente al sondeo BAX-8, se disponía también de una serie de muestras pertenecientes a dos sondeos: el sondeo BAX-9 (25 muestras tomadas en una zona cercana al reactor, hasta 21 m de profundidad) y el sondeo BAX-13 (6 muestras pertenecientes a una zona más alejada, con una profundidad de hasta 26 m). En Figura 20 se muestra un esquema con la localización de dichos sondeos y en la Tabla 19 los datos relativos a la profundidad a la que fueron tomadas las muestras estudiadas:

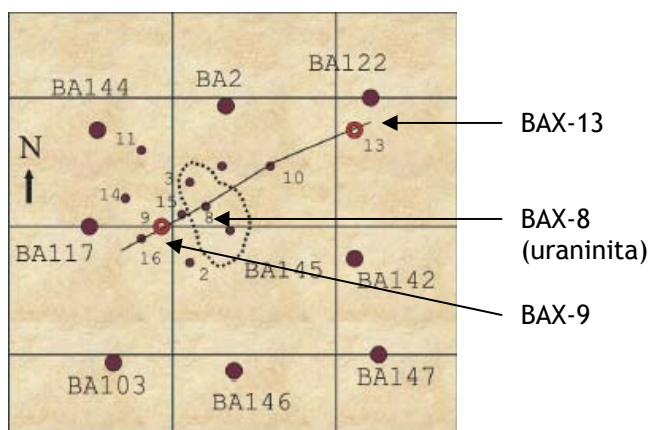


Figura 20. Esquema de la localización de los sondeos realizados en el reactor nuclear natural de Bangombé.

Las muestras son fundamentalmente areniscas. La fase mineral mayoritaria es el cuarzo, pero también abundan los silicatos. La materia orgánica es también un componente común en todas ellas^[290].

SONDEO BAX-8			
Muestra		Profundidad (m)	
Uraninita		12	
SONDEO BAX-9			
Muestra	Profundidad (m)	Muestra	Profundidad (m)
R-11	7,10 - 7,20	R-23	10,84 - 10,94
R-12	7,20 - 7,35	R-24	11,60 - 11,70
R-13	7,60 - 7,70	R-25	12,08 - 12,18
R-14	8,50 - 8,68	R-26	13,20 - 13,30
R-15	8,80 - 9,09	R-28	14,84 - 14,94
R-16	9,29 - 9,35	R-29	15,75 - 15,85
R-16b	9,61 - 9,71	R-30	17,08 - 17,22
R-17	9,80 - 9,92	R-31	18,07 - 18,16
R-18a	10,10 - 10,60	R-32	18,73 - 18,82
R-18b	10,10 - 10,60	R-33	18,90 - 19,01
R-20	10,60 - 10,66	R-34	19,34 - 19,42
R-21	10,70 - 10,76	R-35	20,32 - 20,42
R-22	10,76 - 10,84		
SONDEO BAX-13			
Muestra		Profundidad (m)	
RT-4bis		6,04 - 6,13	
RT-8		8,86 - 9,05	
RT-9		9,05 - 9,15	
RT-10		9,15 - 9,27	
RT-11		9,32 - 9,37	
RT-31		25,15 - 24,24	

Tabla 19. Profundidad a la que fueron tomadas las muestras del reactor de Bangombé.

Para llevar a cabo la caracterización química de las muestras, en primer lugar se molieron en un mortero de ágata y se tamizaron utilizando un tamiz molecular de 100 micras.

Posteriormente se sometieron a una digestión ácida con ácido fluorhídrico para disolver los silicatos y agua regia para disolver óxidos, sulfatos, materia orgánica, carbonatos, fosfatos, etc... Para ello se pesan en una balanza analítica 0,5 g de cada muestra y se introducen en un reactor de teflón. Se añaden 4 ml de HF concentrado y 2 ml de agua regia recién preparada (HCl:HNO₃ conc., en una proporción 3:1). Se introduce el reactor de teflón en una carcasa de acero inoxidable y se pone a calentar en una estufa a 90 °C durante, al menos, 16h, tras las cuales se deja enfriar a temperatura ambiente.

A continuación se abren los reactores y se trasvasa cuantitativamente su contenido a cápsulas de teflón, enjuagando con agua desionizada. Se añaden 2 ml de ácido perclórico concentrado para eliminar el exceso de HF y se colocan bajo lámparas de infrarrojos hasta que aparezcan unos vapores blancos y se sequen las muestras.

Posteriormente se añaden 2 ml de ácido nítrico concentrado, se vierte cuantitativamente el contenido en un vaso de precipitados. Se tapa con un vidrio de reloj y se calienta en una placa calefactora a unos 80 °C hasta obtener una disolución transparente. Una vez frío, se vierte el contenido del vaso a un matraz aforado de 50 ml, se enrasa con agua desionizada y se trasvasa el contenido a un frasco de polietileno.

Asimismo, se realizaron blancos de ataque siguiendo el procedimiento analítico descrito y bajo las mismas condiciones que las muestras.

En el caso de la uraninita no se disponía del material original (muestra sólida) sino de una disolución de la misma, obtenida tras la adición de 4 ml de ácido nítrico concentrado, 2 ml de ácido fluorhídrico y 4 ml de agua regia, calentando en una placa calefactora, y llevando finalmente a un volumen de 100 ml.

Los elementos mayoritarios y minoritarios se midieron por ICP-AES empleando el método de ajuste de la matriz y utilizando ytrio como patrón interno. Las líneas de emisión seleccionadas y los principales parámetros instrumentales se indican en la Tabla 20.

El uranio fue analizado mediante Fosforimetría Cinética Inducida por Láser (*laser induced Kinetic Phosphorescence Analysis, KPA*), técnica sensible, selectiva, rápida y precisa para la determinación de U, con un amplio intervalo dinámico lineal y bajo límite de detección. Las condiciones experimentales seleccionadas se muestran en la Tabla 21.

<i>Líneas de emisión (nm)</i>	Al (308,218), Ca (393,366), Fe (259,940), Mg (285,213), Mn (257,610), Na (589,592), P (213,614), Ti (334,941) Ba (455,403), Co (228,616), Cr (267,716), Cu (324,754), Ni (231,604), Sr (407,771), V (310,230), Zn (206,200)
<i>Patrón interno</i>	Y (371,030)
<i>Potencia incidente RF</i>	0,8 kW
<i>Potencia reflejada RF</i>	< 5 kW
<i>Ar de refrigeración</i>	12,6 l·min ⁻¹
<i>Ar auxiliar</i>	0,4 l·min ⁻¹
<i>Ar de nebulización</i>	0,32 l·min ⁻¹
<i>Caudal de muestra</i>	1,0 ml·min ⁻¹

Tabla 20. Líneas de emisión de los elementos analizados y principales parámetros instrumentales del ICP-AES.

<i>Fuente de iluminación</i>
Láser de pulsos de nitrógeno con Estilbeno-420
Potencia de pico: 5,0 kW
Duración del pulso: 3 ns
Energía del pulso: 20 J
Frecuencia de repetición: de 1 a 20 pps
Longitud de onda del láser de nitrógeno: 337 nm
Rango del colorante del láser: 360-900 nm
<i>Sistema de detección</i>
Filtros de interferencia con un paso de banda de 10 nm
Tubos Fotomultiplicadores de contaje de fotones

Tabla 21. Principales parámetros instrumentales del KPA.

Un resumen de los resultados analíticos de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza más relevantes de las muestras del reactor nuclear de Bangombé se presenta en la siguiente tabla:

SONDEO BAX-8

Muestra	U	Ba	Sr	Zr	Co	Cr	Cu	Ni	V	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Uraninita	527307	1100	50	1075	20	26	20	515	83	1,6	0,057	0,053	0,71	0,64	0,20	0,061	0,81

SONDEO BAX-9

Muestra	U	Ba	Sr	Zr	Co	Cr	Cu	Ni	V	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
R-11	15	1557	121	88	11	30	54	20	39	22,7	0,61	<0,03	0,04	1,1	0,10	0,62	1,6
R-12	76	1148	81	65	22	25	17	32	46	17,2	0,36	<0,03	<0,04	0,88	0,26	0,46	21,6
R-13	16	1354	108	103	12	28	20	27	51	21,2	0,95	<0,03	<0,04	0,98	0,11	0,56	1,8
R-14	5,0	1481	121	99	16	39	12	34	93	24,5	1,7	<0,03	0,05	1,3	0,09	0,66	4,2
R-15	87	1659	125	105	14	36	15	26	90	24,2	1,4	<0,03	0,05	1,4	0,08	0,67	2,5
R-16a	44	775	67	82	31	42	285	11	84	11,6	0,28	<0,03	<0,04	0,20	<0,02	0,25	0,44
R-16b	194	460	16	93	<5	23	89	<5	105	4,6	0,10	<0,03	<0,04	<0,03	0,05	0,08	2,30
R-17	103	180	7,9	91	<5	7,7	40	<5	20	2,2	0,07	0,03	<0,04	<0,03	0,03	0,05	1,10
R-18a	343	790	37	242	17	245	81	14	155	11,5	0,26	0,05	0,04	0,06	0,02	0,27	3,30
R-18b	2471	110	5,9	105	<5	20	110	12	17	2,8	0,05	<0,03	<0,04	<0,03	<0,02	0,05	0,19
R-20	258	18	<5	73	<5	81	175	<5	54	1,8	0,02	<0,03	<0,04	<0,03	0,06	0,03	1,50
R-21	214	18	<5	61	<5	53	120	5	36	1,5	0,02	0,03	<0,04	<0,03	0,07	<0,02	1,40
R-22	509	32	<5	83	<5	18	435	7,1	62	2,0	0,10	0,03	<0,04	<0,03	0,09	0,02	3,70
R-23	369	27	<5	83	<5	9,7	85	<5	27	0,89	0,13	<0,03	<0,04	<0,03	<0,02	0,02	1,50
R-24	13	270	8,6	89	<5	7,4	8,7	<5	11	1,2	0,30	<0,03	<0,04	<0,03	<0,02	0,02	1,50
R-25	873	70	<5	120	<5	<5	74	<5	8,7	1,6	0,29	<0,03	<0,04	<0,03	0,03	0,03	1,2
R-26	419	<10	<5	97	<5	<5	203	<5	16	1,9	0,38	<0,03	<0,04	<0,03	0,06	0,04	2,5
R-28	2479	115	<5	97	<5	<5	240	5,3	24	1,5	0,36	0,19	0,13	<0,03	0,05	<0,02	11,80
R-29	154	<10	<5	69	<5	<5	97	<5	8,1	1,3	0,24	<0,03	<0,04	<0,03	<0,02	0,02	2,50
R-30	2,0	695	27	235	9,6	11	<5	27	90	15,7	1,30	<0,03	0,06	0,58	<0,02	0,34	6,20
R-31	632	62	<5	127	<5	<5	68	<5	21	1,8	0,13	<0,03	<0,04	0,22	<0,02	0,05	0,95
R-32	661	73	8,5	71	<5	<5	180	6,6	32	2,3	0,22	<0,03	0,13	0,21	<0,02	<0,02	1,80
R-33	651	70	5,8	61	<5	<5	63	<5	23	1,7	0,10	<0,03	0,12	0,24	<0,02	<0,02	0,75
R-34	162	375	13	168	<5	<5	7,5	6,3	21	5,3	0,11	<0,03	0,04	0,51	<0,02	0,07	0,43
R-35	41	56	17	64	<5	<5	<5	6,7	7,3	1,5	0,09	<0,03	<0,04	0,09	<0,02	0,02	0,79

SONDEO BAX-13

Muestra	U	Ba	Sr	Zr	Co	Cr	Cu	Ni	V	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
RT-4bis	37	93	15	60	62	<5	28	15	28	2,7	0,04	0,23	<0,04	<0,03	0,11	0,05	5,1
RT-8	162	38	9,8	72	5,1	12	6,9	9,6	11	3,0	0,76	<0,03	0,05	<0,03	0,03	0,04	2,9
RT-9	14	1410	58	275	7,7	17	<5	11	59	18,0	1,0	<0,03	0,08	0,63	0,05	0,30	1,8
RT-10	121	1231	49	610	6,4	15	10	9,3	62	15,2	0,88	<0,03	0,08	0,65	0,04	0,31	1,6
RT-11	1549	420	15	114	<5	9,1	200	<5	32	5,1	0,25	<0,03	0,05	0,09	0,08	0,12	0,75
RT-31	2,5	30	<5	54	<5	<5	<5	<5	<5	0,93	<0,02	<0,03	<0,04	0,05	<0,02	<0,02	0,29

Tabla 22. Resumen de los resultados analíticos más relevantes de las muestras del reactor nuclear natural de Bangombé.

(Resultados expresados en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ del uranio al vanadio. Desde Al₂O₃ hasta Fe₂O₃, expresados en %)

3.2.2. Desarrollo de un procedimiento de separación de las REEs de los elementos mayoritarios de la matriz

Para llevar a cabo una primera separación con el fin de eliminar los principales elementos de la matriz se utilizó la resina catiónica DOWEX 50W-X8 soportada sobre unas columnas de teflón de 52 cm de largo y 1 cm de diámetro.

Previamente se lavó la resina con agua y se descartaron aquellas partículas que, por ser de menor tamaño, flotaban en la superficie. Estas partículas se producen debido a la alteración de la resina original y no actúan de forma similar que las partículas de granulometría superior.

3.2.2.1. Optimización del procedimiento cromatográfico

Para conocer el comportamiento y la capacidad de retención de la resina, se procedió previamente a un calibrado de la misma, utilizando una de las muestras del reactor de Bangombé (la muestra R-12 del sondeo BAX-9).

Para establecer las condiciones óptimas de separación se llevaron a cabo una serie de ensayos en los que se variaron tanto la cantidad de resina utilizada (5, 10 y 15 ml) como la concentración del eluyente (en este caso, ácido clorhídrico de concentraciones 2,5 M, 4 M y 6 M).

Previamente a la etapa de carga de la muestra en la columna es necesario llevar a cabo una etapa de acondicionamiento de ambas al medio en el que se va a producir la separación. Las columnas se acondicionaron con 20 ml del eluyente a utilizar. Y la muestra, originariamente en medio nítrico, se pasó a medio clorhídrico. Para ello, se tomaron 2 ml de muestra y se evaporaron a sequedad bajo lámpara de infrarrojos en un vaso de teflón. El residuo se disolvió en 2 ml de HCl de la concentración correspondiente, justo antes de cargar la muestra sobre la columna.

A la fracción obtenida tras la carga de la muestra se le denominó Fracción 0. A continuación se fueron añadiendo porciones de 2 ml del eluyente correspondiente, recogiendo cada uno de los eluidos por separado. Una vez concluido el proceso, se

procedió al lavado de la columna (con HCl 6M) y a su acondicionamiento para el siguiente ensayo.

En la siguiente tabla se presentan, a modo de resumen, las cantidades de eluyente utilizadas para el acondicionamiento y lavado de las columnas, y el número de fracciones recogidas en cada uno de los 9 ensayos realizados:

	Columna 5 ml			Columna 10 ml			Columna 15 ml		
	HCl 2,5 M	HCl 4 M	HCl 6 M	HCl 2,5 M	HCl 4 M	HCl 6 M	HCl 2,5 M	HCl 4 M	HCl 6 M
<i>Acondicionamiento</i>	20 ml	20 ml	--	20 ml	30 ml	--	20 ml	40 ml	--
<i>Nº Fracciones de 2 ml recogidas</i>	50	50	25	100	75	50	150	100	65
<i>Lavado (HCl 6M)</i>	30 ml	40 ml	60 ml	30 ml	50 ml	60 ml	40 ml	60 ml	60 ml

Tabla 23. Esquema de las condiciones de los ensayos realizados con la resina DOWEX 50W-X8.

Parámetros instrumentales de medida

La medida de todas las fracciones obtenidas tras la realización de los diferentes ensayos se llevó a cabo mediante ICP-MS. Las condiciones instrumentales bajo las que se llevaron a cabo las medidas son similares a las utilizadas anteriormente en el apartado 3.1.3. (Tabla 13) para el análisis de aguas subterráneas, a excepción del sistema de nebulización, que en este caso se optó por el nebulizador neumático convencional, y el patrón interno, en este caso el indio.

Los elementos (y sus isótopos de medida) que se han considerado de interés para llevar a cabo el calibrado de las columnas son los siguientes: rubidio (^{85}Rb), estroncio (^{88}Sr), bario (^{138}Ba), lantano (^{139}La), cerio (^{140}Ce), neodimio (^{142}Nd), samario (^{152}Sm), europio (^{151}Eu y ^{153}Eu), erbio (^{166}Er), plomo (^{206}Pb , ^{207}Pb y ^{208}Pb), torio (^{232}Th) y uranio (^{238}U).

3.2.2.2. Interpretación de los resultados obtenidos

Con los valores obtenidos tras la medida de las fracciones se realizaron una serie de representaciones gráficas con el fin de estudiar el comportamiento de los distintos elementos en la resina bajo las condiciones estudiadas. Se llevó a cabo una modelización utilizando la herramienta informática *Origin 6.0* y se obtuvieron las siguientes gráficas:

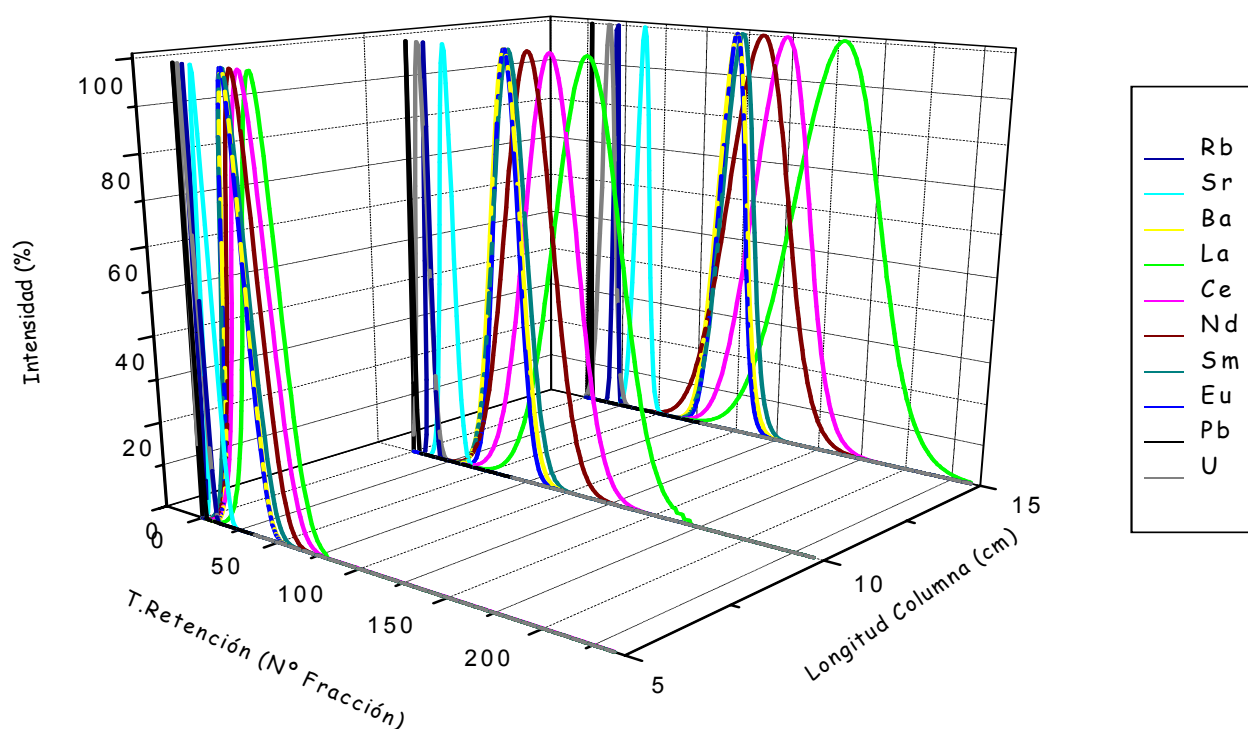


Figura 21a. Calibración de las columnas de intercambio catiónico con HCl 2,5 M.

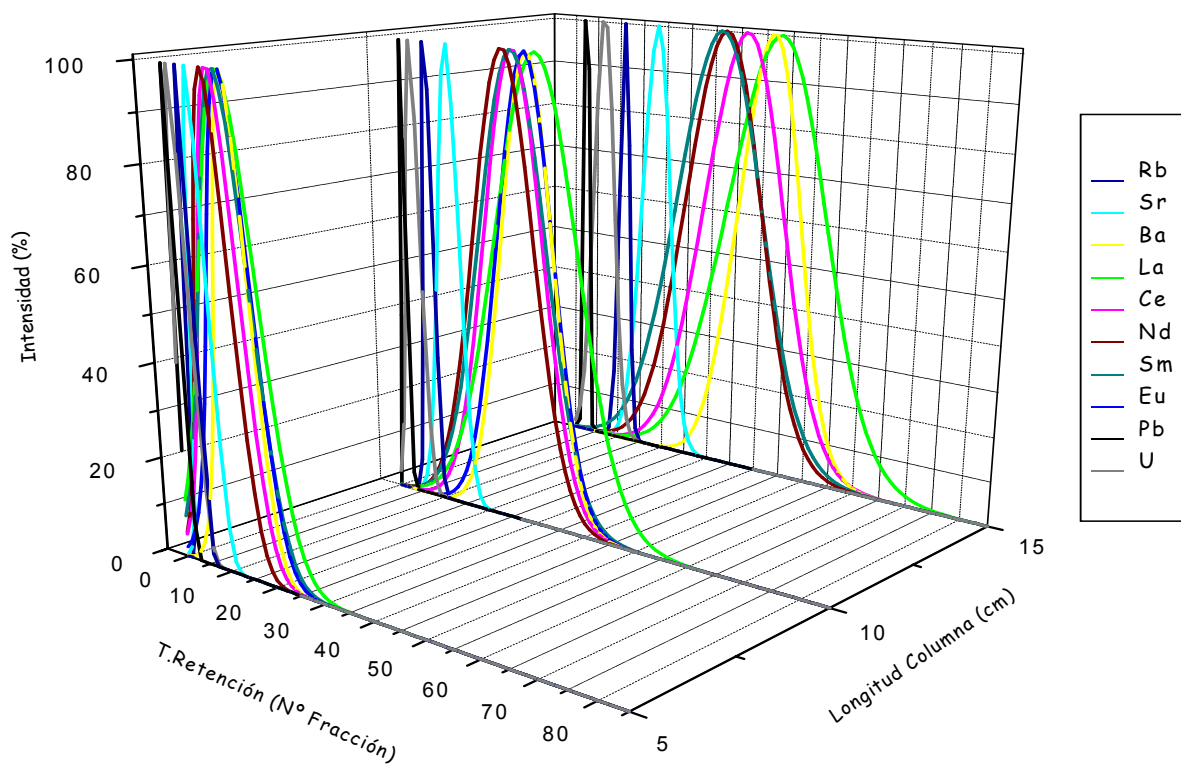


Figura 21b. Calibración de las columnas de intercambio catiónico con HCl 4 M.

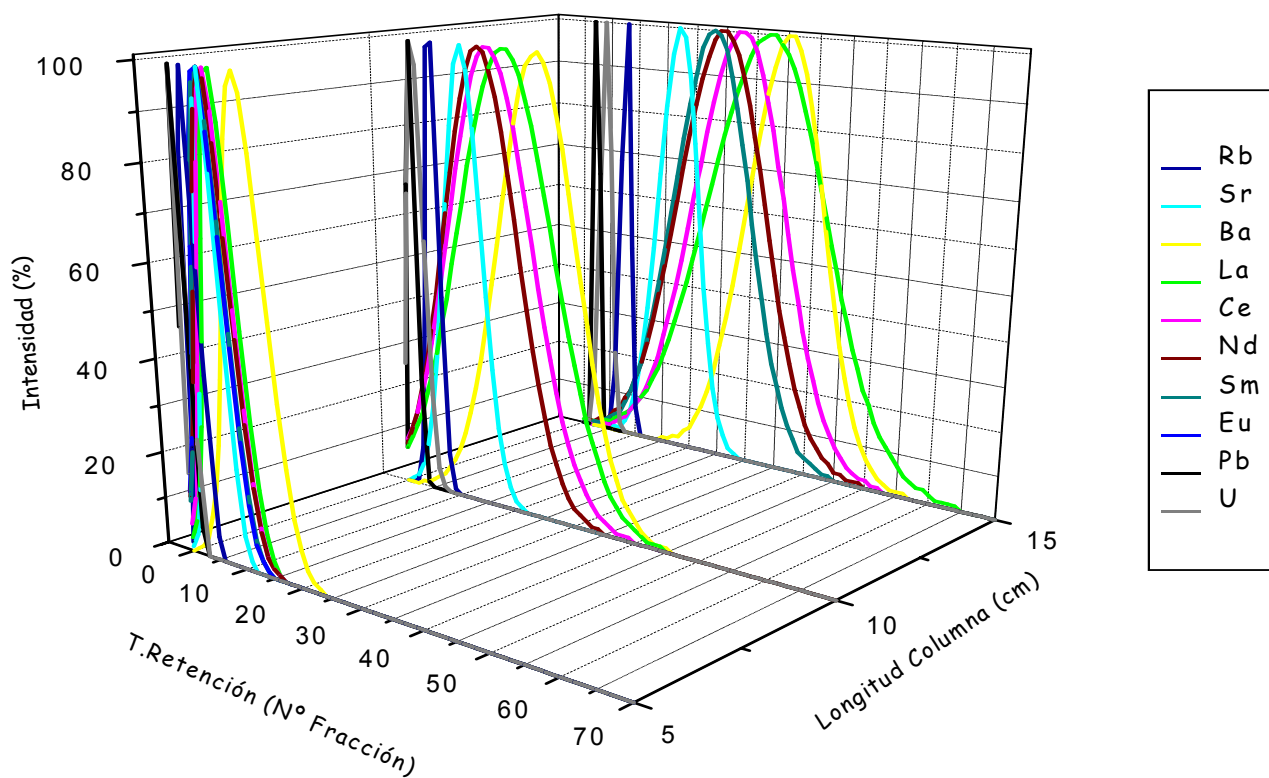


Figura 21c. Calibración de las columnas de intercambio catiónico con HCl 6 M.

Como era de esperar, para la misma concentración y tipo de eluyente, a mayor longitud de columna (mayor cantidad de resina), los elementos quedan más retenidos y la separación de los mismos es mucho mejor. Si, por el contrario, la longitud permanece constante, eluyentes más concentrados favorecen una elución más rápida de los elementos (menor separación).

Dos son los factores determinantes a la hora de explicar el comportamiento de los elementos cuando se lleva a cabo una separación mediante cromatografía de intercambio iónico: la carga del ión y el radio iónico del elemento.

- A mayor carga iónica, mejor es el intercambio/separación dado que la unión “catión-resina” es mucho más estable y resulta más difícil de romper. Es por ello que los aniones (o los cationes que se acomplejan con el Cl^- , como por ejemplo el Pb, que forma el complejo PbCl_4^{2-}) no se retienen y son eluidos directamente de la columna. Los elementos alcalinos (como por ejemplo, el Rb) serán los cationes que aparecerán en primer lugar, seguidos de los alcalino-térreos (Sr, Ba..) y otros cationes divalentes. Los que se eluirán en último lugar serán los lantánidos, ya que son fundamentalmente cationes trivalentes.
- Cuando un elemento tiene un radio iónico menor la retención del elemento por parte de la resina resulta también menor, y en consecuencia se eluirá con una mayor rapidez que elementos de radio iónico mayor. Este hecho puede observarse en la serie de los lantánidos, donde $r_{\text{La}} > r_{\text{Ce}} > r_{\text{Nd}} > r_{\text{Sm}} > r_{\text{Eu}}$ etc, y el orden de elución de estos elementos es acorde con la teoría ($\text{La} > \text{Ce} > \text{Nd} > \text{Sm} > \text{Eu}$, etc...).

Además, el efecto de la carga del ión y el efecto del radio iónico se superponen y en algunas ocasiones pueden observarse algunas diferencias con respecto a los tiempos de retención esperados. Por ejemplo, el bario, al ser divalente, debería eluirse antes que los lantánidos. Sin embargo, en algunos ensayos permanece más retenido en la columna. Esto es debido, precisamente, a que el radio iónico del Ba es mayor que el de los lantánidos ($r_{\text{Ba}}=1,35 \text{ \AA}$, $r_{\text{La}}=1,15 \text{ \AA}$)^[291] y, en este caso, ambos efectos se oponen. Además, ácidos fuertes como el HCl 6 M favorecen el efecto del radio iónico y, por lo tanto, bajo estas condiciones el Ba quedará más fuertemente retenido en la columna.

También se observa que los lantánidos se eluyen en grupo, muy cercanos unos de otros pero siguiendo una serie lógica en función de su radio iónico. Esto se debe a que las propiedades químicas de estos elementos son muy similares.

De hecho, si se pretendiese llevar a cabo la separación de los lantánidos de forma individual mediante este procedimiento sería imposible, ya que la cantidad de resina y el volumen total de ácido necesarios serían tremendamente desmesurados.

Así se demuestra en el estudio, realizado a modo de simulación, de la separación de Ba, La, Ce y Nd de forma individual. Se estudiaron estos tres lantánidos (sus tiempos de retención, anchuras de pico, comportamiento, etc...), con respecto al bario. Tras un tratamiento de los datos, ajuste mediante la herramienta informática *Origin 6.0* y modelización mediante el programa *Statgraphics*, se obtuvieron los gráficos siguientes:

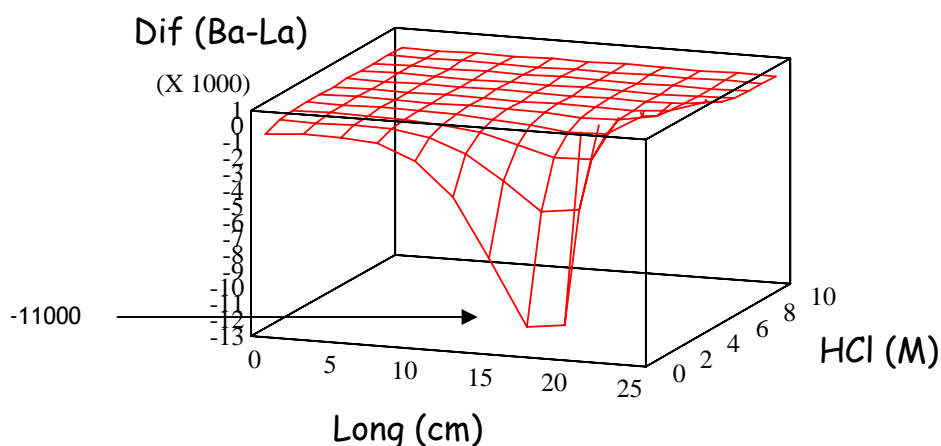


Figura 22a. Simulación de la separación de Ba y La mediante cromatografía de intercambio catiónico.

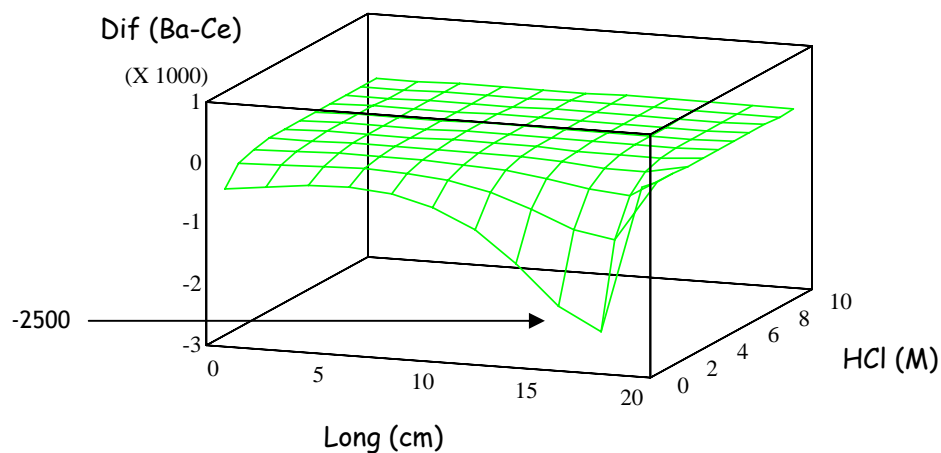


Figura 22b. Simulación de la separación de Ba y Ce mediante cromatografía de intercambio catiónico.

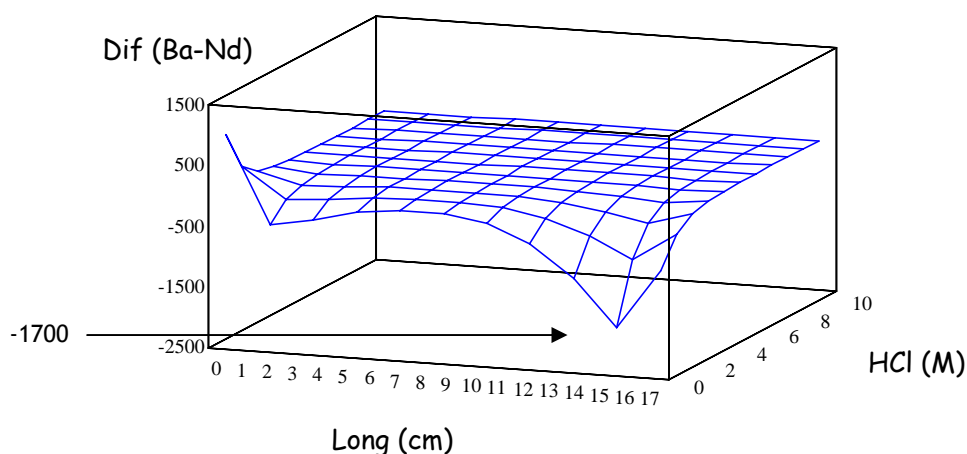


Figura 22c. Simulación de la separación de Ba y Nd mediante cromatografía de intercambio catiónico.

Las gráficas representan la diferencia entre los tiempos de retención, expresados en número de fracciones de 2 ml de eluyente, del Ba y del lantánido estudiado en función de la cantidad de resina y de la concentración de HCl, ajustando los datos experimentales a la ecuación de Boltzmann (Ec.27). El signo negativo de las gráficas indica simplemente que el Ba eluye antes que los elementos estudiados.

$$y = \frac{A1 - A2}{1 + e^{\frac{(x-x_0)}{dx}}} + A2 \quad (Ec.27)$$

A la vista de los gráficos se podrían establecer las condiciones bajo las cuales sería posible la separación completa e individual de lantano, cerio y neodimio, con respecto al bario. La cantidad de resina necesaria para llevar a cabo la separación estaría en torno a los 16-18 ml y la concentración de HCl en torno al 2-4 M. En principio estas condiciones serían perfectamente posibles de alcanzar, pero si nos fijamos en el valor de la diferencia Ba-REE, la separación completa se alcanzaría en las fracciones -11000, -2500 y -1700, para el La, Ce y Nd, respectivamente, que corresponderían a 22, 5 y 3,4 l de ácido clorhídrico. Evidentemente, semejantes cantidades de eluyente hacen que la cromatografía de intercambio iónico utilizando la resina catiónica DOWEX 50W-X8 y el ácido clorhídrico como eluyente, no pueda utilizarse para la separación individual de los lantánidos. Sin embargo, sí resulta muy eficaz como una primera etapa de separación previa de los principales elementos de la matriz, obteniendo una fracción conjunta de Ba y REEs.

Finalmente, las condiciones óptimas para llevar a cabo la separación conjunta de Ba y REEs utilizando 10 ml de resina se muestran en la Figura 23:

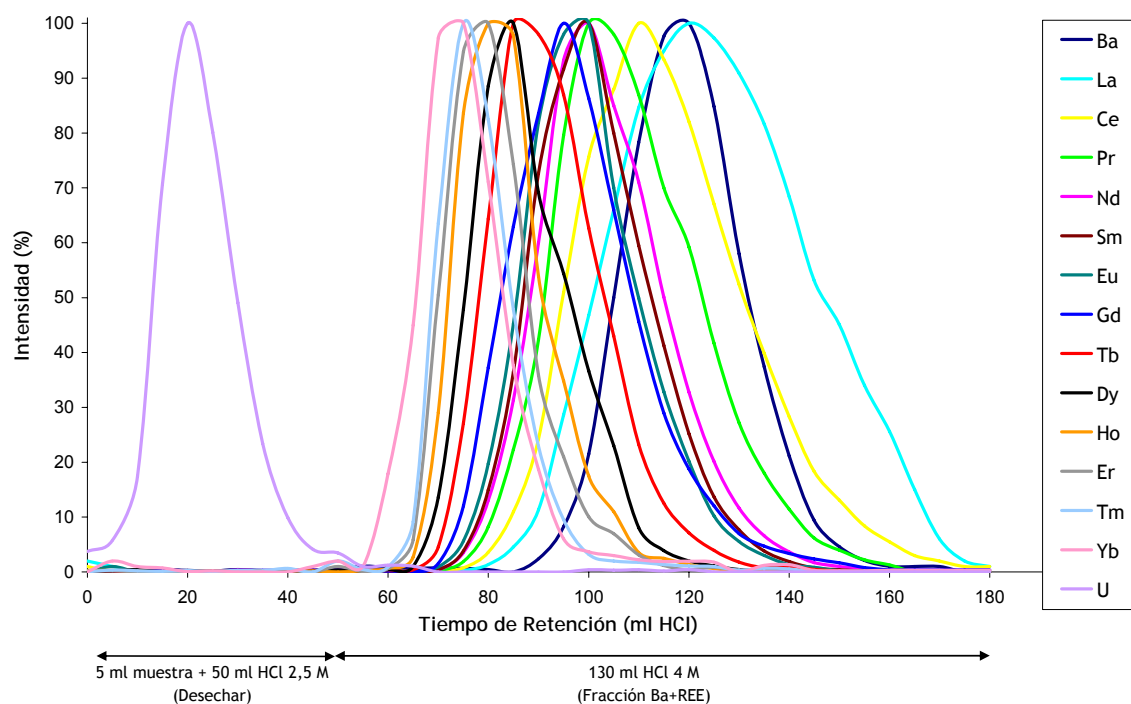


Figura 23. Obtención de la fracción de Ba + REEs mediante la resina de intercambio catiónico Dowex 50W-X8.

3.2.3. Desarrollo de un procedimiento de separación de bario y REEs

Tal y como se ha comentado anteriormente, el objetivo de este apartado es el desarrollo de un procedimiento de separación mediante cromatografía de extracción que permita obtener dos fracciones, una correspondiente a las tierras raras ligeras y otra a las tierras raras pesadas, ambas libres de la presencia de bario, el cual podría interferir isobáricamente en el posterior análisis mediante ICP-MS.

3.2.3.1. Optimización del procedimiento cromatográfico

Para establecer las condiciones óptimas del procedimiento de separación mediante cromatografía de extracción se llevaron a cabo una serie de experimentos utilizando varias concentraciones de ácido nítrico (0,1 M, 0,25 M, 1 M y 7 M). En todos ellos se cargaron 2,5 ml de una disolución patrón que contenía $500 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ de bario y $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ de cada una de las tierras raras, previamente evaporada a sequedad y disuelta, a su vez, en 2,5 ml de ácido nítrico de la concentración correspondiente. Antes de efectuar los ensayos se procedió al acondicionamiento de las columnas Ln Resin con 20 ml del mismo eluyente.

Se recogieron fracciones de 2,5 ml y se analizaron mediante ICP-MS utilizando indio como patrón interno. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 24.

3.2.3.2. Interpretación de los resultados obtenidos

Efecto de la concentración de ácido nítrico

Tal y como puede observarse, estas columnas no retienen el bario y por ello es eliminado en las primeras fracciones de los cromatogramas. La mejor manera de separarlo completamente sin producir pérdidas de ningún otro elemento es mediante la utilización de ácido nítrico diluido (aproximadamente 7,5 ml de HNO_3 0,1 M).

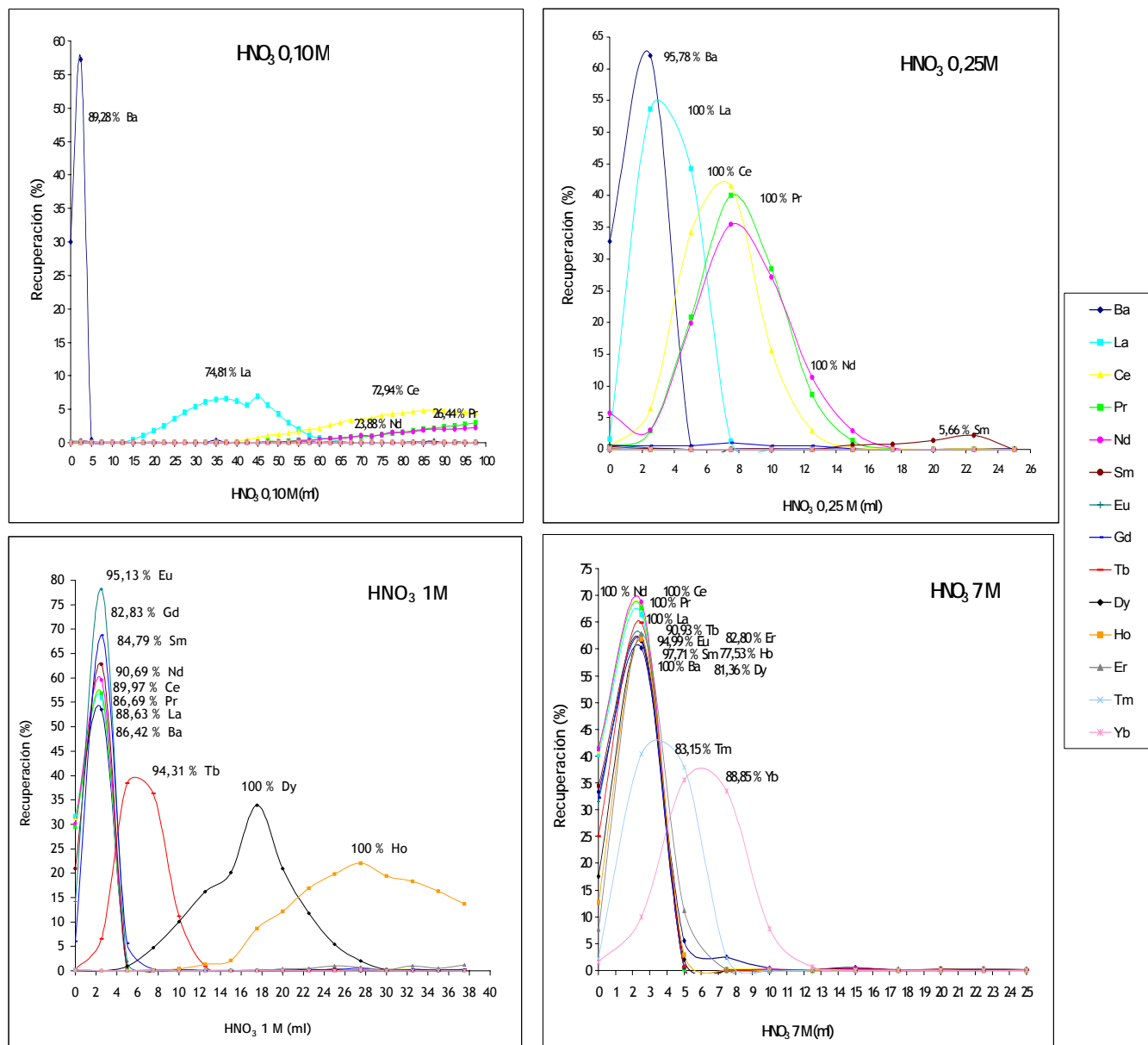


Figura 24. Ensayos realizados en las columnas Ln con distintas concentraciones de HNO_3 .

Por otra parte, en el ensayo realizado con HNO_3 0,25 M se perfila claramente lo que podría considerarse como la fracción de REEs ligeras (La - Nd), dado que la elución del Sm apenas tiene lugar bajo estas condiciones. La elución de las REEs pesadas (Sm - Yb) tendría lugar utilizando HNO_3 7 M como eluyente.

Para llevar a cabo una separación individual de las REEs mediante esta metodología sería necesario utilizar HNO_3 muy diluido. Tal y como se puede observar en las gráficas, con una concentración de HNO_3 0,10 M el lantano puede separarse del resto de los elementos pero la recuperación obtenida es sensiblemente menor (alrededor de un 75 %, cuando con otras concentraciones se obtienen recuperaciones en torno al 90 - 100 %), y además se observa un gran ensanchamiento del pico cromatográfico. Por eso esta metodología resulta óptima para llevar a cabo una separación de las REEs en grupo; muy útil a la hora de minimizar e incluso eliminar las posibles interferencias isobáricas de los óxidos de LREEs sobre HREEs.

A la vista de estos resultados se establecieron las condiciones óptimas de separación, las cuales se presentan en el siguiente gráfico.

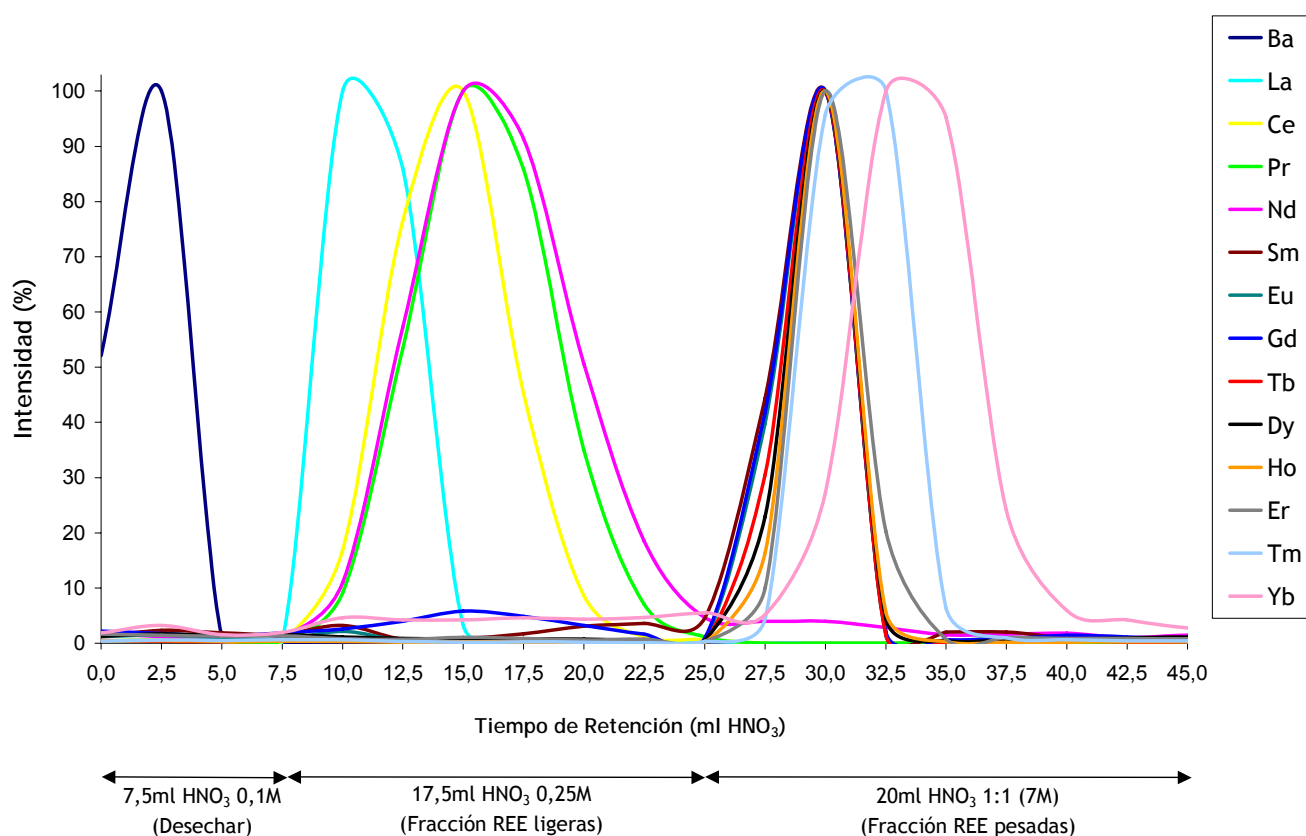


Figura 25. Obtención de las fracciones de REEs ligeras y REEs pesadas mediante cromatografía de extracción utilizando la columna Ln Resin.

3.2.4. Validación del método analítico

La validación del procedimiento de separación en dos etapas desarrollado se llevó a cabo mediante el análisis de un material de referencia certificado (*SY-3 Syenite Rock*).

En primer lugar se sometió a dicha muestra al proceso de separación mediante cromatografía de intercambio catiónico. Posteriormente se llevó a sequedad la fracción obtenida de Ba + REEs y se realizó el proceso de separación mediante cromatografía de extracción. El ensayo se llevó a cabo por duplicado y los resultados obtenidos se presentan en la siguiente figura:

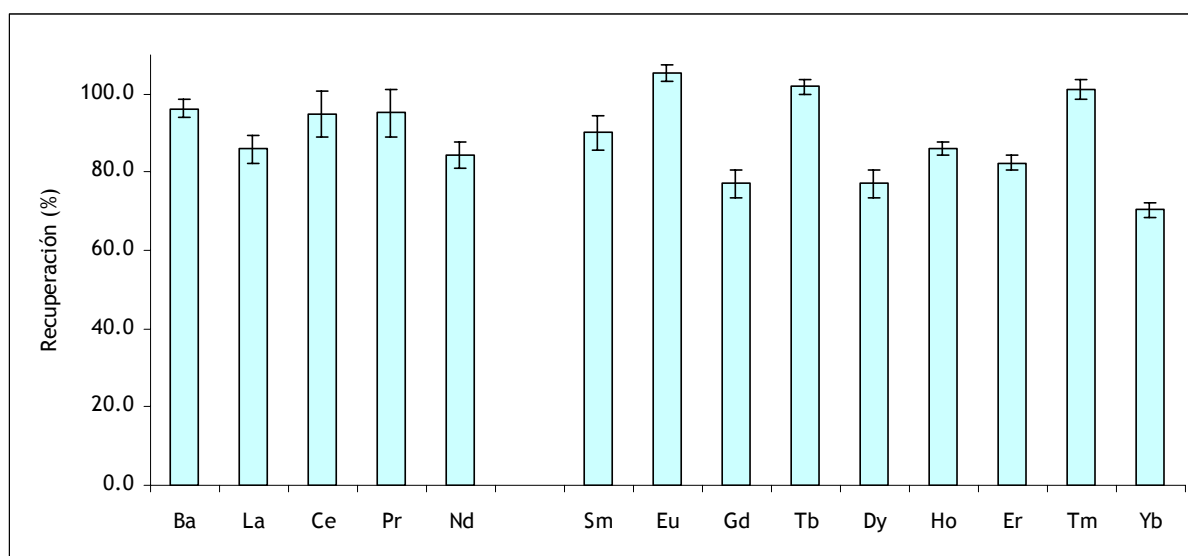


Figura 26. Recuperaciones obtenidas para el material de referencia SY-3 tras llevar a cabo el procedimiento de separación en dos etapas desarrollado.

Según se observa en la gráfica, los porcentajes de recuperación obtenidos para la gran mayoría de las REEs están por encima del 80 % y los valores de desviación estándar relativa están por debajo del 6 % en todos los casos.

3.2.5. Aplicación de los procedimientos de separación cromatográfica a las muestras del reactor nuclear natural de Bangombé

Todas las muestras fueron sometidas al procedimiento de separación en dos etapas desarrollado anteriormente. Para ello se utilizaron las disoluciones obtenidas en el apartado 3.2.1. tras la puesta en disolución de cada una de las muestras.

Una vez llevada a cabo la separación mediante cromatografía de intercambio catiónico, la fracción obtenida de Ba + REEs fue evaporada a sequedad bajo lámpara de infrarrojos. Posteriormente se disolvió el residuo en 2,5 ml de HNO₃ 0,1 M y se procedió a la separación mediante cromatografía de extracción.

Las fracciones obtenidas (LREEs y HREEs) de cada muestra fueron analizadas por ICP-MS. En las correspondientes a LREEs se utilizó el nebulizador neumático concéntrico tipo Meinhard. Debido al bajo contenido en HREEs, dichas fracciones fueron analizadas mediante nebulizador ultrasónico. El resto de parámetros instrumentales del ICP-MS son similares a los expuestos en el apartado 3.1.3., utilizando indio como patrón interno.

A la hora de llevar a cabo el análisis se han tenido en cuenta las relaciones isotópicas naturales de los lantánidos, pese a que debido a la naturaleza de las muestras estudiadas era más que probable que presentasen variaciones en su composición isotópica. Sin embargo, dicha variación sería muy pequeña y, en cualquier caso, inferior a la propia incertidumbre del proceso.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 24. Se puede observar que el contenido de REEs en la uraninita con respecto a las muestras de los otros dos sondeos es, en general, superior, sobretudo el contenido de Sm y Nd. Por el contrario, la concentración de La en la uraninita es algo inferior al resto de las muestras.

Estas diferencias son más obvias si tenemos en cuenta el rendimiento de fisión teórico del reactor nuclear de Bangombé^[292] (Figura 27) y la normalización respecto al condrito C1 de las concentraciones de tierras raras obtenidas para la uraninita (Figura 28a). Como puede observarse, se evidencia la presencia de REEs fisiogénicas como resultado de las reacciones de fisión que tuvieron lugar en la uraninita del reactor, fundamentalmente de las REEs medias.

SONDEO BAX-8						
Muestra	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
Uraninita	39,40 (1,69)	116,95 (2,89)	59,35 (3,08)	276,10 (11,82)	159,74 (8,79)	13,76 (2,45)

SONDEO BAX-9						
Muestra	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
R-11	52,45 (7,26)	105,38 (8,32)	10,64 (1,64)	37,46 (4,51)	6,72 (1,24)	1,36 (0,26)
R-12	35,06 (3,62)	69,33 (4,61)	7,01 (0,39)	24,76 (3,21)	3,47 (0,34)	0,66 (0,10)
R-13	51,06 (2,49)	102,30 (4,87)	10,42 (0,44)	36,93 (4,66)	8,27 (0,45)	1,46 (0,10)
R-14	45,92 (5,91)	90,47 (13,68)	9,69 (1,28)	34,54 (4,78)	8,10 (0,24)	1,32 (0,03)
R-15	37,17 (5,37)	78,08 (13,43)	8,25 (1,57)	28,40 (2,55)	5,42 (0,83)	0,98 (0,08)
R-16a	27,03 (2,55)	51,96 (5,16)	5,34 (0,15)	18,32 (3,38)	3,03 (0,06)	0,69 (0,03)
R-16b	8,72 (1,35)	17,25 (2,40)	1,89 (0,15)	5,92 (1,00)	0,96 (0,09)	0,60 (0,08)
R-17	5,57 (0,09)	10,76 (1,72)	1,16 (0,02)	4,23 (0,15)	0,67 (0,06)	0,42 (0,03)
R-18a	26,02 (3,79)	39,59 (4,39)	3,23 (0,19)	10,60 (0,78)	1,26 (0,04)	0,69 (0,03)
R-18b	5,73 (0,19)	12,63 (1,00)	1,52 (0,06)	6,31 (0,39)	1,49 (0,07)	0,90 (0,08)
R-20	4,47 (0,14)	7,38 (0,25)	0,89 (0,04)	3,33 (0,12)	0,56 (0,05)	0,23 (0,01)
R-21	2,56 (0,04)	6,67 (0,13)	0,36 (0,01)	1,46 (0,04)	0,32 (0,04)	0,14 (0,01)
R-22	3,68 (0,39)	6,98 (0,83)	0,92 (0,13)	3,76 (0,41)	0,57 (0,08)	0,29 (0,02)
R-23	5,20 (0,13)	6,55 (0,13)	0,65 (0,02)	2,28 (0,08)	0,40 (0,04)	0,10 (0,01)
R-24	4,42 (0,04)	6,40 (0,07)	0,68 (0,04)	2,46 (0,03)	0,30 (0,03)	0,07 (0,01)
R-25	2,10 (0,04)	5,65 (0,14)	0,80 (0,03)	3,47 (0,11)	0,71 (0,07)	0,14 (0,02)
R-26	3,21 (0,14)	3,93 (0,20)	0,41 (0,02)	1,56 (0,09)	0,27 (0,03)	0,07 (0,01)
R-28	4,26 (0,12)	8,54 (0,19)	1,02 (0,03)	4,11 (0,06)	0,84 (0,11)	0,32 (0,05)
R-29	2,78 (0,34)	4,38 (0,51)	0,50 (0,05)	2,01 (0,24)	0,53 (0,05)	0,23 (0,03)
R-30	17,35 (1,19)	35,04 (4,42)	3,56 (0,29)	12,84 (1,44)	2,05 (0,08)	0,40 (0,03)
R-31	6,57 (0,13)	15,19 (0,58)	1,77 (0,03)	6,91 (0,12)	1,58 (0,05)	0,39 (0,02)
R-32	3,13 (0,03)	7,73 (0,14)	1,03 (0,03)	4,50 (0,07)	1,18 (0,16)	0,42 (0,03)
R-33	3,13 (0,45)	7,39 (1,05)	0,89 (0,12)	3,39 (0,39)	0,91 (0,15)	0,32 (0,06)
R-34	7,26 (0,24)	13,98 (0,44)	1,39 (0,06)	4,79 (0,15)	0,84 (0,12)	0,19 (0,02)
R-35	10,89 (0,45)	19,46 (0,90)	1,72 (0,05)	5,35 (0,22)	0,56 (0,06)	0,09 (0,01)

SONDEO BAX-13						
Muestra	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
RT-4bis	10,61 (1,12)	21,73 (2,59)	2,19 (0,24)	8,31 (0,87)	1,55 (0,14)	0,44 (0,08)
RT-8	7,17 (0,15)	13,74 (0,36)	1,54 (0,01)	5,58 (0,13)	1,18 (0,22)	0,34 (0,04)
RT-9	15,91 (1,63)	31,44 (3,44)	3,01 (0,43)	10,22 (0,87)	1,64 (0,17)	0,37 (0,05)
RT-10	15,78 (0,45)	30,70 (3,74)	3,20 (0,10)	10,92 (0,42)	1,68 (0,28)	0,69 (0,05)
RT-11	7,88 (0,12)	17,43 (0,33)	2,17 (0,08)	9,07 (0,27)	2,39 (0,26)	0,98 (0,07)
RT-31	5,32 (0,10)	9,42 (0,14)	1,03 (0,03)	3,65 (0,06)	0,57 (0,06)	0,09 (0,01)

Tabla 24a. Resultados obtenidos (en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) y sus incertidumbres asociadas en el análisis de las muestras del reactor nuclear de Bangombé tras el procedimiento de separación cromatográfica (Resultados desde lantano a europio).

SONDEO BAX-8							
Muestra	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Uraninita	12,44 (1,51)	1,18 (0,08)	5,21 (0,53)	1,05 (0,09)	2,05 (0,28)	0,33 (0,05)	1,38 (0,19)

SONDEO BAX-9							
Muestra	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
R-11	4,63 (0,57)	0,45 (0,08)	2,61 (0,42)	0,46 (0,04)	1,22 (0,05)	0,15 (0,02)	0,82 (0,09)
R-12	1,95 (0,29)	0,31 (0,03)	1,32 (0,15)	0,30 (0,03)	0,91 (0,10)	0,14 (0,01)	0,67 (0,07)
R-13	5,23 (0,37)	0,51 (0,07)	2,56 (0,35)	0,33 (0,06)	1,06 (0,09)	0,11 (0,02)	0,77 (0,12)
R-14	4,40 (0,20)	0,41 (0,04)	1,93 (0,14)	0,27 (0,01)	0,84 (0,03)	0,11 (0,01)	0,69 (0,10)
R-15	2,71 (0,21)	0,38 (0,05)	1,47 (0,11)	0,22 (0,02)	0,60 (0,10)	0,09 (0,01)	0,49 (0,06)
R-16a	1,46 (0,07)	0,20 (0,03)	0,70 (0,08)	0,14 (0,02)	0,40 (0,06)	0,07 (0,01)	0,38 (0,05)
R-16b	0,65 (0,09)	0,09 (0,01)	0,50 (0,07)	0,08 (0,01)	0,25 (0,02)	0,04 (0,01)	0,34 (0,03)
R-17	0,52 (0,07)	0,09 (0,01)	0,39 (0,06)	0,07 (0,01)	0,20 (0,01)	0,04 (0,01)	0,32 (0,04)
R-18a	0,89 (0,15)	0,14 (0,02)	0,65 (0,07)	0,12 (0,02)	0,33 (0,03)	0,06 (0,02)	0,32 (0,04)
R-18b	1,30 (0,14)	0,16 (0,02)	0,38 (0,04)	0,12 (0,01)	0,36 (0,03)	0,04 (0,01)	0,30 (0,02)
R-20	0,46 (0,04)	0,07 (0,01)	0,35 (0,05)	0,06 (0,01)	0,17 (0,01)	0,03 (0,01)	0,25 (0,02)
R-21	0,27 (0,03)	0,04 (0,01)	0,17 (0,03)	0,03 (0,01)	0,09 (0,01)	0,014 (0,004)	0,14 (0,01)
R-22	0,42 (0,02)	0,05 (0,02)	0,25 (0,02)	0,05 (0,01)	0,13 (0,02)	0,02 (0,01)	0,17 (0,03)
R-23	0,30 (0,04)	0,034 (0,003)	0,19 (0,02)	0,04 (0,01)	0,13 (0,02)	0,021 (0,005)	0,22 (0,03)
R-24	0,32 (0,06)	0,04 (0,01)	0,21 (0,02)	0,05 (0,01)	0,12 (0,01)	0,02 (0,01)	0,19 (0,04)
R-25	0,73 (0,24)	0,07 (0,03)	0,35 (0,05)	0,07 (0,01)	0,21 (0,03)	0,03 (0,01)	0,16 (0,02)
R-26	0,30 (0,02)	0,031 (0,004)	0,19 (0,02)	0,04 (0,01)	0,12 (0,02)	0,017 (0,004)	0,12 (0,02)
R-28	1,02 (0,10)	0,12 (0,02)	0,76 (0,10)	0,13 (0,02)	0,34 (0,04)	0,04 (0,01)	0,25 (0,04)
R-29	0,59 (0,11)	0,09 (0,01)	0,53 (0,07)	0,08 (0,01)	0,21 (0,01)	0,024 (0,002)	0,16 (0,02)
R-30	1,69 (0,13)	0,22 (0,04)	1,09 (0,07)	0,20 (0,02)	0,64 (0,05)	0,11 (0,01)	0,62 (0,11)
R-31	1,34 (0,06)	0,15 (0,02)	0,98 (0,16)	0,13 (0,02)	0,32 (0,02)	0,04 (0,01)	0,29 (0,03)
R-32	1,22 (0,22)	0,16 (0,02)	0,84 (0,07)	0,14 (0,02)	0,33 (0,03)	0,04 (0,01)	0,23 (0,03)
R-33	0,83 (0,12)	0,12 (0,02)	0,73 (0,12)	0,11 (0,02)	0,24 (0,02)	0,032 (0,004)	0,18 (0,03)
R-34	0,70 (0,13)	0,08 (0,02)	0,55 (0,06)	0,10 (0,01)	0,25 (0,05)	0,04 (0,01)	0,29 (0,04)
R-35	0,36 (0,05)	0,05 (0,01)	0,29 (0,03)	0,05 (0,01)	0,14 (0,02)	0,02 (0,01)	0,13 (0,02)

SONDEO BAX-13							
Muestra	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
RT-4bis	1,32 (0,24)	0,20 (0,02)	1,09 (0,11)	0,21 (0,02)	0,49 (0,05)	0,07 (0,01)	0,37 (0,05)
RT-8	1,21 (0,09)	0,15 (0,03)	0,93 (0,14)	0,12 (0,01)	0,31 (0,02)	0,04 (0,01)	0,23 (0,03)
RT-9	1,05 (0,09)	0,11 (0,02)	0,75 (0,09)	0,13 (0,02)	0,51 (0,04)	0,06 (0,01)	0,47 (0,05)
RT-10	1,23 (0,18)	0,18 (0,02)	1,06 (0,07)	0,21 (0,03)	0,72 (0,10)	0,11 (0,01)	0,72 (0,11)
RT-11	2,22 (0,10)	0,28 (0,03)	1,61 (0,18)	0,25 (0,03)	0,65 (0,09)	0,07 (0,01)	0,43 (0,08)
RT-31	0,34 (0,04)	0,05 (0,01)	0,26 (0,03)	0,05 (0,01)	0,13 (0,02)	0,02 (0,01)	0,13 (0,02)

Tabla 24b. Resultados obtenidos (en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) y sus incertidumbres asociadas en el análisis de las muestras del reactor nuclear de Bangombé tras el procedimiento de separación cromatográfica (Resultados desde gadolinio a yterbio)

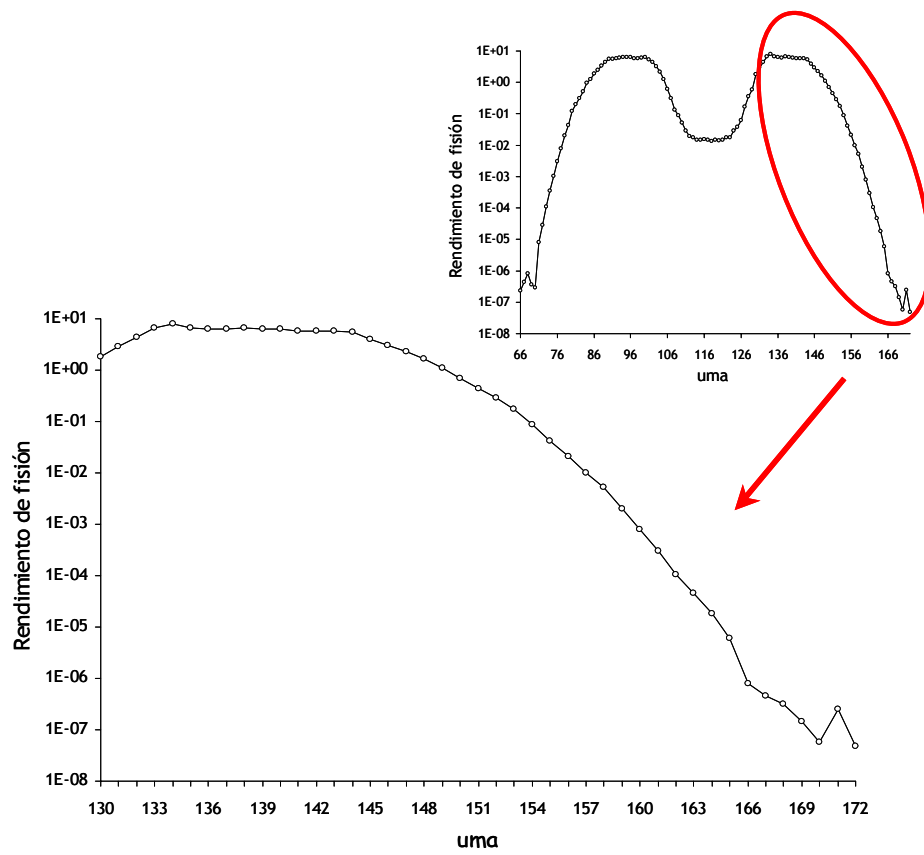


Figura 27. Rendimiento de fisión teórico del reactor nuclear de Bangombe^[292].

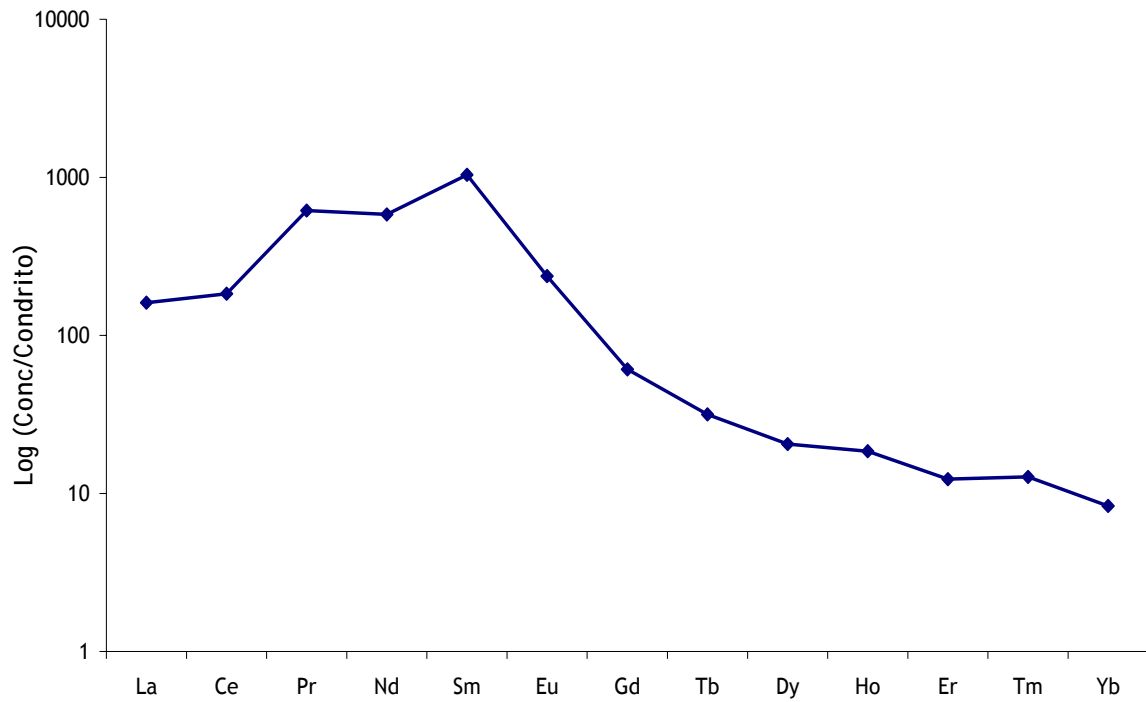


Figura 28a. Concentraciones obtenidas en la muestra de uraninita, normalizadas al condrito C1.

Sin embargo, en las gráficas de las concentraciones obtenidas para las muestras de los sondeos BAX-9 y BAX-13 normalizadas al condrito C1^[34] (Figuras 28b y 28c) no se evidencia la presencia de cantidades significativas de REEs fisiogénicas. Lo cual indica que no ha existido migración de estos elementos a través de la formación geológica.

De hecho, las tierras raras presentan un comportamiento similar en todas las muestras a excepción del Eu, debido fundamentalmente a sus propiedades redox características y a su posible retención por parte de algunas fases minerales (arcillas o filosilicatos).

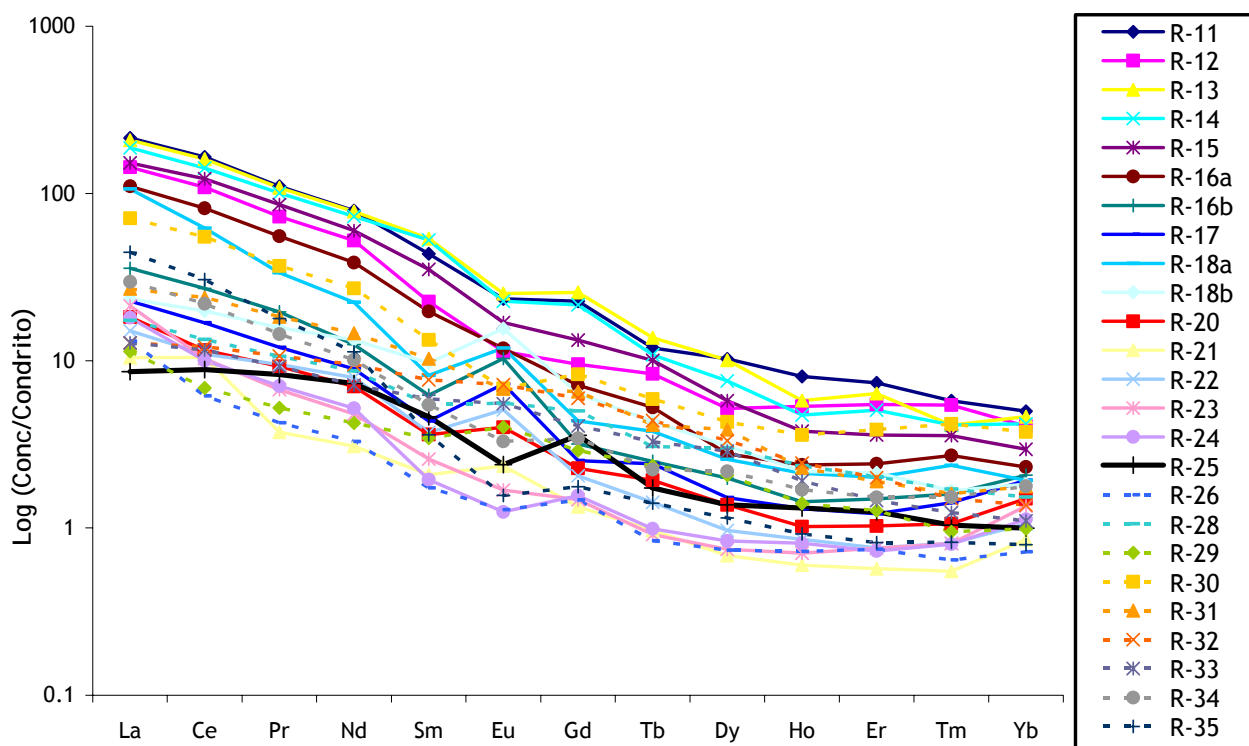


Figura 28b. Concentraciones obtenidas en las muestras del sondeo BAX-9 del reactor nuclear natural de Bangombé, normalizadas al condrito C1.

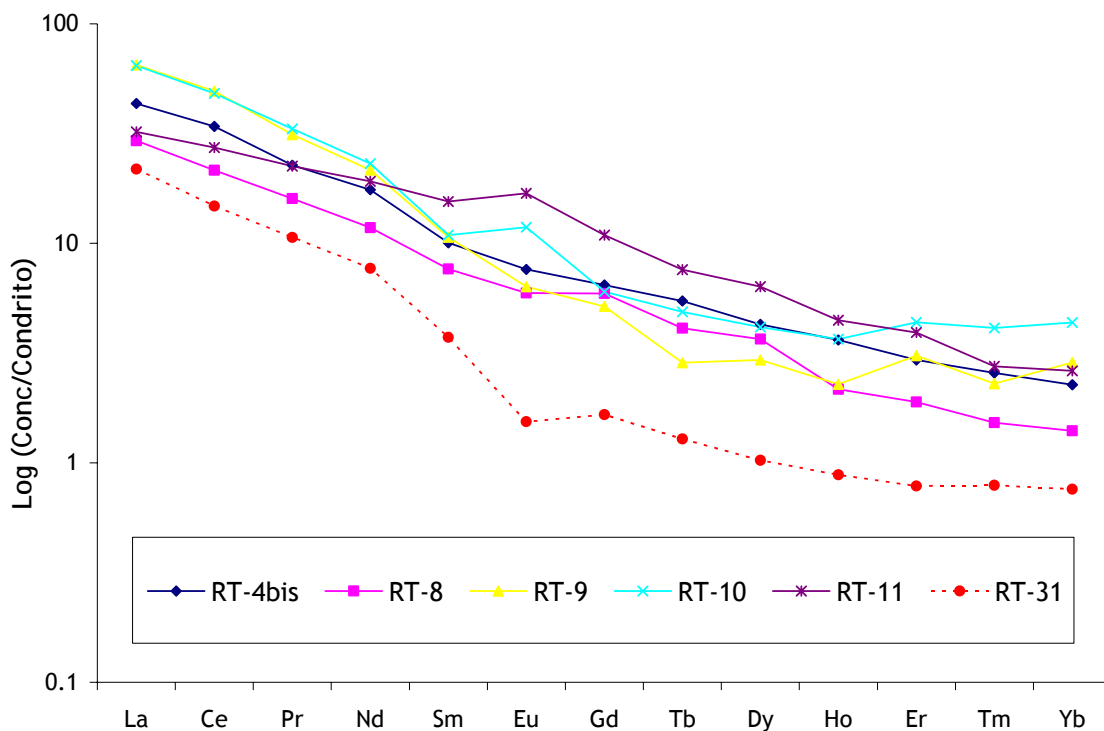


Figura 28c. Concentraciones obtenidas en las muestras del sondeo BAX-13 del reactor nuclear natural de Bangombé, normalizadas al condrito C1.

3.3. ESTUDIO DE LA DISTRIBUCIÓN DE REEs EN SUELOS DE CULTIVO MEDIANTE LA APLICACIÓN DE UN PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL

Las características geoquímicas de las capas más superficiales de la tierra han evolucionado debido tanto a procesos naturales, tales como fenómenos meteorológicos y climatológicos (“*weathering*”) y fenómenos de erosión, como a la actividad antropogénica (industrialización, minería, agricultura, etc...). Una estrategia para evaluar la retención-movilización de ciertos elementos en el suelo consiste en estudiar su distribución o asociación con las distintas fases minerales que lo componen.

Los estudios de distribución o fraccionamiento se suelen llevar a cabo mediante la aplicación de los denominados procedimientos de extracción secuencial (*Sequential Extraction Procedures, SEP*)^[293,294]. Estos procedimientos consisten en la adición sucesiva de determinados reactivos con el fin de obtener fracciones definidas que contengan la porción del elemento soluble en el reactivo aplicado y/o en las condiciones (de pH, etc...) establecidas en cada etapa.

Durante décadas, los metales pesados han sido ampliamente estudiados debido a su toxicidad potencial^[295-298]. Sin embargo, apenas se han llevado a cabo estudios acerca del comportamiento^[299-301] y distribución o fraccionamiento^[302-304] de REEs en sistemas geológicos de interés.

A continuación se presenta la aplicación de un procedimiento de extracción secuencial, desarrollado previamente en el CIEMAT^[305] y que ha sido satisfactoriamente aplicado al estudio de diversos entornos geológicos^[249,250,306], a muestras procedentes de una zona de cultivo, con el fin de estudiar la distribución de los elementos del grupo de las tierras raras según cada una de las etapas definidas del procedimiento, y evaluar su posible uso como trazadores de erosión.

Para llevar a cabo una interpretación de los resultados más completa y con vistas a obtener relaciones entre las REEs y los principales componentes de la matriz de las muestras, se utilizaron herramientas de análisis estadístico multivariante.

3.3.1. Descripción y caracterización de las muestras

Las muestras con las que se llevó a cabo este estudio proceden de la finca de *La Conchuela*, unos campos de cultivo experimentales pertenecientes al Instituto de Agricultura Sostenible del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Está situada en una antigua plantación comercial de olivar, a 10 km al oeste de Córdoba (37,53°N 4,47°O) y corresponden a una zona fundamentalmente arcillosa, con una pendiente apreciable (13,4 % de media), en la que están implantadas unas parcelas de medida de escorrentía y sedimentos. Presenta un *horizonte Ap* hasta 0,45 m de profundidad con un 49 % de arcilla, un 46 % de limo y 1,2 % de materia orgánica^[307].

Las muestras fueron tomadas a una profundidad de 0 a 3 mm en una zona de erosión intensa (TRR-1), una zona sin erosión o depósitos apreciables (TRR-2) y una zona de depósito de sedimentos (TRR-3).

Distintos laboratorios de la División de Química del CIEMAT se encargaron de su caracterización química. El procedimiento que se utilizó para la puesta en disolución de las muestras fue el mismo que aparece descrito en el apartado 3.2.1. El análisis de los elementos mayoritarios y traza se llevó a cabo mediante ICP-AES. La determinación de Na, K y Li se realizó mediante fotometría de llama, el análisis del carbono inorgánico, carbono total y azufre total mediante análisis elemental, y el porcentaje de humedad se determinó secando la muestra en estufa a 105 °C, hasta peso constante.

Los resultados obtenidos en la caracterización de las muestras se resumen en la siguiente tabla.

	TRR-1	TRR-2	TRR-3		TRR-1	TRR-2	TRR-3
Al_2O_3 (%)	9,9	8,6	7,7	Sr ($\mu g \cdot g^{-1}$)	163	241	158
Ba ($\mu g \cdot g^{-1}$)	257	246	253	TiO_2 (%)	0,59	0,49	0,57
CaO (%)	11,2	13,1	10,3	V ($\mu g \cdot g^{-1}$)	60	58	52
Ce ($\mu g \cdot g^{-1}$)	32	28	28	Y ($\mu g \cdot g^{-1}$)	15	14	14
Co ($\mu g \cdot g^{-1}$)	23	23	21	Zn ($\mu g \cdot g^{-1}$)	46	47	41
Cr ($\mu g \cdot g^{-1}$)	54	51	45	Zr ($\mu g \cdot g^{-1}$)	75	73	86
Cu ($\mu g \cdot g^{-1}$)	23	30	25	K_2O (%)	1,85	1,93	1,72
Fe_2O_3 (%)	3,6	3,1	2,9	Li ($\mu g \cdot g^{-1}$)	28	30	25
La ($\mu g \cdot g^{-1}$)	27	26	24	Na_2O (%)	0,39	0,44	0,52
MgO (%)	1,8	2	1,6	Humedad (%)	3,5	2,6	2,7
MnO (%)	0,07	0,14	0,07	C_{inorg} (%)	2,6	3,2	2,4
Ni ($\mu g \cdot g^{-1}$)	19	20	18	C_{total} (%)	3,4	3,9	3,1
P_2O_5 (%)	0,16	0,16	0,16	S_{total} (%)	0,03	0,03	0,03

Tabla 25. Resumen de los resultados más relevantes del análisis de las muestras de campos de cultivo de Córdoba.

3.3.2. Etapas del procedimiento de extracción secuencial

El procedimiento de extracción secuencial desarrollado en el CIEMAT^[305] y utilizado en este apartado de la Memoria consta de siete etapas diferenciadas. Un breve esquema de las mismas así como de los reactivos extractantes utilizados en cada una de ellas se muestra en la Tabla 26:

<i>Etapas</i>	<i>Reactivo Extractante</i>	<i>Condiciones de operación</i>
1 - Soluble en agua	25 ml H ₂ O	1 h, T ^a ambiente.
2 - Intercambiable	20 ml NH ₄ Cl 1 M (pH = 7)	1 h, T ^a ambiente. Almacenar el extracto a 4 °C.
3 - Carbonatos	20 ml Solución de Morgan: NH ₄ CH ₃ COO 1 M (pH = 4,5 HNO ₃)	4 h, 85 °C, baño maría. Almacenar el extracto a 4 °C.
4 - Fácilmente reducible	20 ml Solución de Tamm: ácido oxálico / oxalato amónico (pH = 2,8)	4 h, T ^a ambiente, oscuridad.
5 - Soluble en HCl 6 M	30 ml HCl 6 M	2 h, 85 °C.
6 - Oxidable	▪ 5 ml H ₂ O ₂ 8,8 M (pH = 2-3, HNO ₃) (repetir el procedimiento)	▪ 1 h, T ^a ambiente, agitación manual. 1h, 85 °C baño maría. Reducir volumen a pocos mililitros. Enfriar.
	▪ 25 ml NH ₄ CH ₃ COO 1 M (pH = 2, HNO ₃)	▪ 16 h, T ^a ambiente.
7 - Residuo Final	▪ 4 ml HF / 2 ml agua regia	▪ 16 h, estufa 95 °C.
	▪ 2 ml HClO ₄	▪ Evaporación hasta humos blancos.
	▪ 2 ml HNO ₃	▪ 80 °C, hasta solución transparente.

Tabla 26. Etapas del procedimiento de extracción secuencial y extractantes utilizados.

La idoneidad de dicho procedimiento de extracción secuencial se puso de manifiesto en un trabajo previo^[250] llevado a cabo para estudiar la movilidad del mercurio presente en suelos procedentes de la antigua mina de Almadén (Ciudad Real), dentro del Proyecto RETAMA, “Recuperación de Terrenos Afectados por Mercurio Ambiental” (CIEMAT-UAM, 2002-2005, referencia REN2002-04229-C02-02/TECNO). En dicho estudio se llevó a cabo una comparación de varios métodos de extracción secuencial y se concluyó que la introducción de etapas más específicas en el procedimiento, en este caso correspondientes a la solubilización de elementos asociados a oxi-hidróxidos amorfos (Etapa 4) y cristalinos (Etapa 5) de hierro, proporcionaba una información mucho más

detallada acerca de la movilidad del mercurio en los suelos estudiados, teniendo en cuenta que tras la aplicación de los otros métodos la mayor parte del mercurio estaba presente en la fracción del residuo final. Es por ello que se eligió dicho procedimiento de extracción secuencial para llevar a cabo el estudio de la distribución de las tierras raras en las muestras previamente descritas. Sin embargo, en dicho trabajo también se destacó la dificultad existente a la hora de comparar resultados obtenidos mediante los distintos métodos, así como para establecer un procedimiento “universal” válido para todo tipo de elementos y suelos. Información más detallada acerca de dicho estudio se presenta en el Anexo 2 de la Memoria.

Para llevar a cabo el procedimiento, se pesaron 0,5 g de cada muestra previamente tamizada a un tamaño de partícula inferior a 100 μm , por duplicado. Se utilizaron tubos de polipropileno con tapón de rosca, tanto para muestras como para reactivos. Se empleó un agitador orbital a 30 ± 10 r.p.m. para asegurar la continua suspensión de la muestra en el reactivo.

Una vez completadas las condiciones específicas de cada etapa del procedimiento, se procedió a la centrifugación durante 30 minutos a 10.000 r.p.m. Los sobrenadantes obtenidos se filtraron con un filtro de membrana de Nylon de 0,45 μm y se transfirieron a matraces de 25 y 50 (etapas 5, 6 y 7) ml.

Los residuos de cada etapa se lavaron con 3 ml de agua reactivo, se agitaron con el agitador orbital durante 10 minutos y posteriormente se centrifugaron durante otros 10 minutos a 10.000 r.p.m. El sobrenadante se filtró y se añadió al filtrado anterior, el cual se acidificó con ácido nítrico a $\text{pH} \leq 2$, enrasando con agua reactivo. A continuación el residuo se puso en contacto con el reactivo de la etapa siguiente.

El residuo final obtenido tras la realización del procedimiento de extracción secuencial se sometió al mismo método de digestión utilizado para determinar el contenido total de las muestras.

Todas las disoluciones obtenidas fueron analizadas mediante ICP-AES a excepción de las REEs, que fueron analizadas mediante ICP-MS.

3.3.3. Análisis de REEs y otros elementos en los extractos obtenidos

Los resultados obtenidos tras la aplicación del SEP a las muestras de tierras de cultivo se presentan en la siguiente tabla. Los análisis fueron realizados mediante ICP-AES, a excepción de las REEs, que fueron analizadas mediante ICP-MS:

Elemento	TRR-1						
	1-Soluble en agua	2-Cambio	3-Carbonatos	4-Fácilmente reducible	5-Soluble en HCl 6 M	6-Oxidable	7-Residuo Final
Al ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	5,50	< 5,00	27,3	955	29050	950	27446
Ba ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 2,50	< 5,00	< 12,5	< 12,5	45,5	< 12,5	159
Ca ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	335	9438	75833	< 250	1925	< 250	< 715
Co ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 2,50	< 5,00	< 12,5	< 12,5	5,50	< 12,5	6,77
Cr ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 2,50	< 5,00	< 12,5	< 12,5	31,0	< 12,5	29,3
Cu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 2,50	< 5,00	< 12,5	< 12,5	< 10,0	< 12,5	< 5,00
Fe ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	13,5	< 3,00	< 7,50	1138	24150	155	2973
K ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	92,5	443	263	30,3	1900	305	10750
Mg ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	44,8	660	2663	155	5840	220	1297
Mn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 1,50	< 3,00	220	158	130	< 7,50	< 232
Na ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	57,5	32,0	49,8	13,3	32,5	31,0	2300
Ni ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 1,50	< 3,00	< 7,50	< 7,50	22,5	< 7,50	< 5,00
P ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 20,0	< 40,0	< 100	315	260	< 100	109
Sr ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	2,50	31,0	90,0	< 12,5	< 10,0	< 12,5	41,3
Ti ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 2,50	< 5,00	< 12,5	< 12,5	76,0	18,5	1888
V ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 2,50	< 5,00	< 12,5	< 12,5	39,5	< 12,5	37,3
Zn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 2,50	< 5,00	< 12,5	< 12,5	64,5	< 12,5	8,93
La ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	11,5	345	3446	1187	6937	51,3	10071
Ce ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 5,00	< 5,00	4710	2804	11340	129	17580
Pr ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 5,00	< 5,00	759	259	1752	< 5,00	2526
Nd ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 5,00	< 5,00	2526	827	5498	< 5,00	6513
Sm ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 5,00	< 5,00	850	250	1356	17,0	1523
Eu ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 5,00	36,8	141	54,0	251	< 5,00	351
Gd ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 5,00	< 5,00	799	278	1079	7,50	1069

Elemento	TRR-2						
	1-Soluble en agua	2-Cambio	3-Carbonatos	4-Fácilmente reducible	5-Soluble en HCl 6 M	6-Oxidable	7-Residuo Final
Al ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	5,00	< 5,00	31,5	545	17675	685	29779
Ba ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 2,50	< 5,00	< 12,5	< 12,5	49,0	< 12,5	168
Ca ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	300	8920	96600	< 250	2550	< 250	< 715
Co ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 2,50	< 5,00	< 12,5	< 12,5	< 10,0	< 12,5	6,84
Cr ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 2,50	< 5,00	< 12,5	< 12,5	23,0	< 12,5	33,2
Cu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 2,50	< 5,00	< 12,5	< 12,5	12,5	< 12,5	< 5,00
Fe ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	4,00	< 3,00	< 7,50	928	21920	76,0	3392
K ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	85,0	365	255	29,5	1600	275	12150

TRR-2 (cont.)							
Elemento	1-Soluble en agua	2-Cambio	3-Carbonatos	4-Fácilmente reducible	5-Soluble en HCl 6 M	6-Oxidable	7-Residuo Final
Mg ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	37,0	525	5663	408	4890	185	1568
Mn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 1,50	< 3,00	490	515	200	< 7,50	< 232
Na ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	30,5	23,3	77,5	17,8	36,5	33,5	2500
Ni ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 1,50	< 3,00	< 7,50	< 7,50	18,5	< 7,50	< 5,00
P ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 20,0	< 40,0	< 100	335	290	< 100	131
Sr ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 2,50	34,0	170	< 12,5	14,0	< 12,5	43,3
Ti ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 2,50	< 5,00	< 12,5	< 12,5	72,0	41,0	1739
V ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 2,50	< 5,00	< 12,5	< 12,5	35,0	< 12,5	43,8
Zn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 2,50	< 5,00	< 12,5	< 12,5	59,5	< 12,5	11,8
La (ng·g ⁻¹)	< 5,00	515	5025	1277	7330	35,5	9407
Ce (ng·g ⁻¹)	< 5,00	< 5,00	5561	3367	12007	102	16146
Pr (ng·g ⁻¹)	< 5,00	< 5,00	838	259	1964	< 5,00	2296
Nd (ng·g ⁻¹)	< 5,00	< 5,00	2710	804	6086	< 5,00	5958
Sm (ng·g ⁻¹)	< 5,00	< 5,00	947	242	1749	12,5	1403
Eu (ng·g ⁻¹)	< 5,00	5,75	154	54,3	322	< 5,00	346
Gd (ng·g ⁻¹)	< 5,00	< 5,00	894	291	1379	7,00	1028

TRR-3							
Elemento	1-Soluble en agua	2-Cambio	3-Carbonatos	4-Fácilmente reducible	5-Soluble en HCl 6 M	6-Oxidable	7-Residuo Final
Al ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	5,25	< 5,00	25,3	675	19205	580	22446
Ba ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 2,50	< 5,00	< 12,5	< 12,5	39,0	< 12,5	160
Ca ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	308	8915	70875	< 250	1935	< 250	< 715
Co ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 2,50	< 5,00	< 12,5	< 12,5	< 10,0	< 12,5	6,42
Cr ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 2,50	< 5,00	< 12,5	< 12,5	24,5	< 12,5	24,2
Cu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 2,50	< 5,00	< 12,5	< 12,5	11,5	< 12,5	< 5,00
Fe ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	3,75	< 3,00	< 7,50	1033	19070	79,5	2168
K ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	110	370	255	30,5	1600	220	10000
Mg ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	37,3	468	3853	248	4545	150	905
Mn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 1,50	< 3,00	230	243	100	< 7,50	< 232
Na ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	32,5	27,3	62,5	15,5	28,0	31,5	3150
Ni ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 1,50	< 3,00	< 7,50	< 7,50	< 6,00	< 7,50	< 5,00
P ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 20,0	< 40,0	< 100	305	260	< 100	87,3
Sr ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 2,50	23,8	92,5	< 12,5	< 10,0	< 12,5	39,4
Ti ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 2,50	< 5,00	< 12,5	< 12,5	72,5	58,0	1679
V ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 2,50	< 5,00	< 12,5	< 12,5	32,0	< 12,5	31,5
Zn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 2,50	< 5,00	< 12,5	< 12,5	45,0	< 12,5	8,71
La (ng·g ⁻¹)	9,25	742	5326	1638	6614	113	9610
Ce (ng·g ⁻¹)	< 5,00	< 5,00	5058	3184	11950	94,8	16868
Pr (ng·g ⁻¹)	< 5,00	< 5,00	743	352	1717	< 5,00	2488
Nd (ng·g ⁻¹)	< 5,00	< 5,00	2380	1133	5438	< 5,00	6338
Sm (ng·g ⁻¹)	< 5,00	< 5,00	920	369	1667	12,3	1574
Eu (ng·g ⁻¹)	< 5,00	27,0	155	70,5	265	< 5,00	351
Gd (ng·g ⁻¹)	< 5,00	< 5,00	795	363	1198	6,00	1097

Tabla 27. Resultados obtenidos tras la aplicación del SEP-CIEMAT a la muestras seleccionadas.

Para poder llevar a cabo el estudio de la distribución de los diferentes lantánidos y otros elementos en cada una de las etapas del procedimiento de extracción secuencial se presentan las siguientes gráficas:

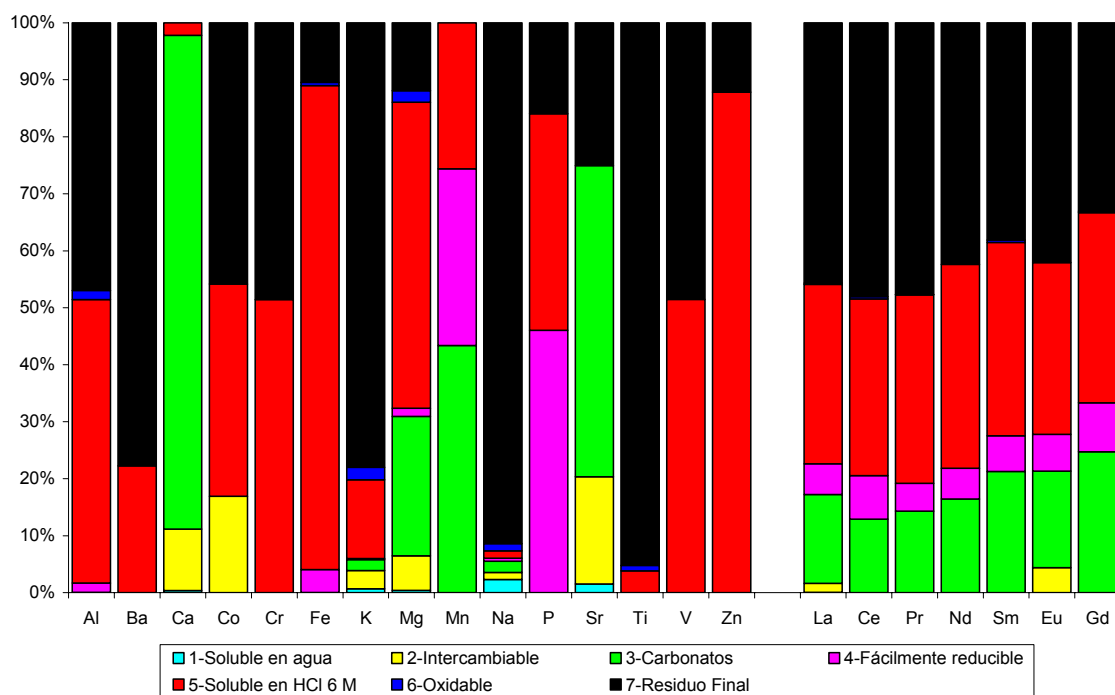


Figura 29a. Distribución de REEs y otros elementos en las diferentes etapas del SEP: muestra TRR-1

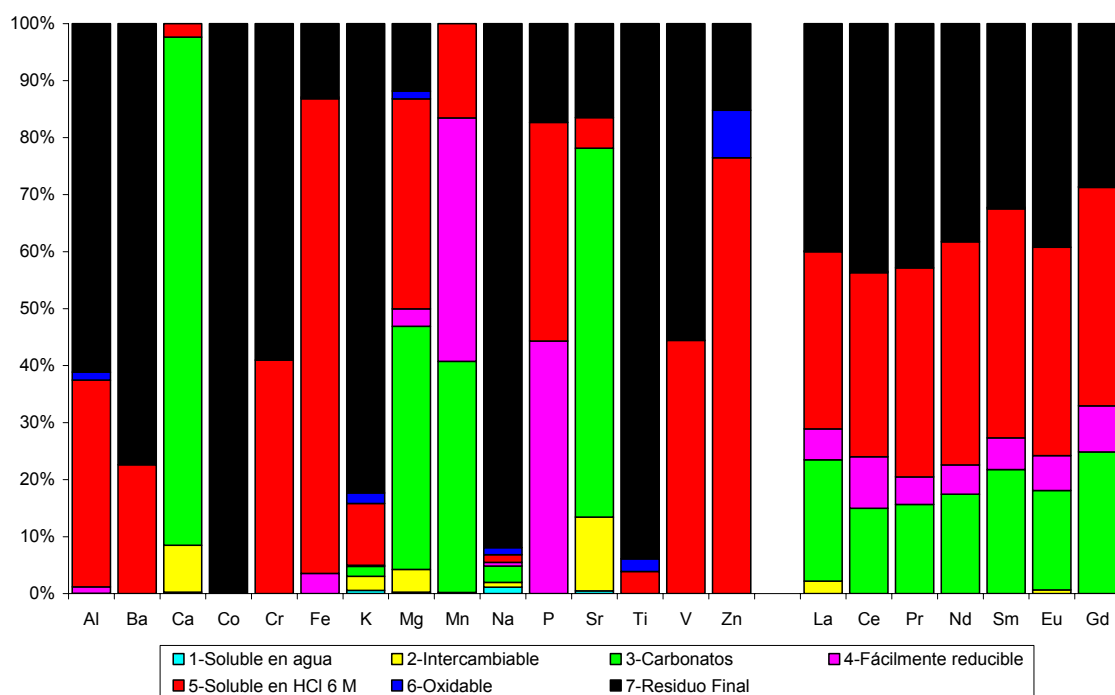


Figura 29b. Distribución de REEs y otros elementos en las diferentes etapas del SEP: muestra TRR-2

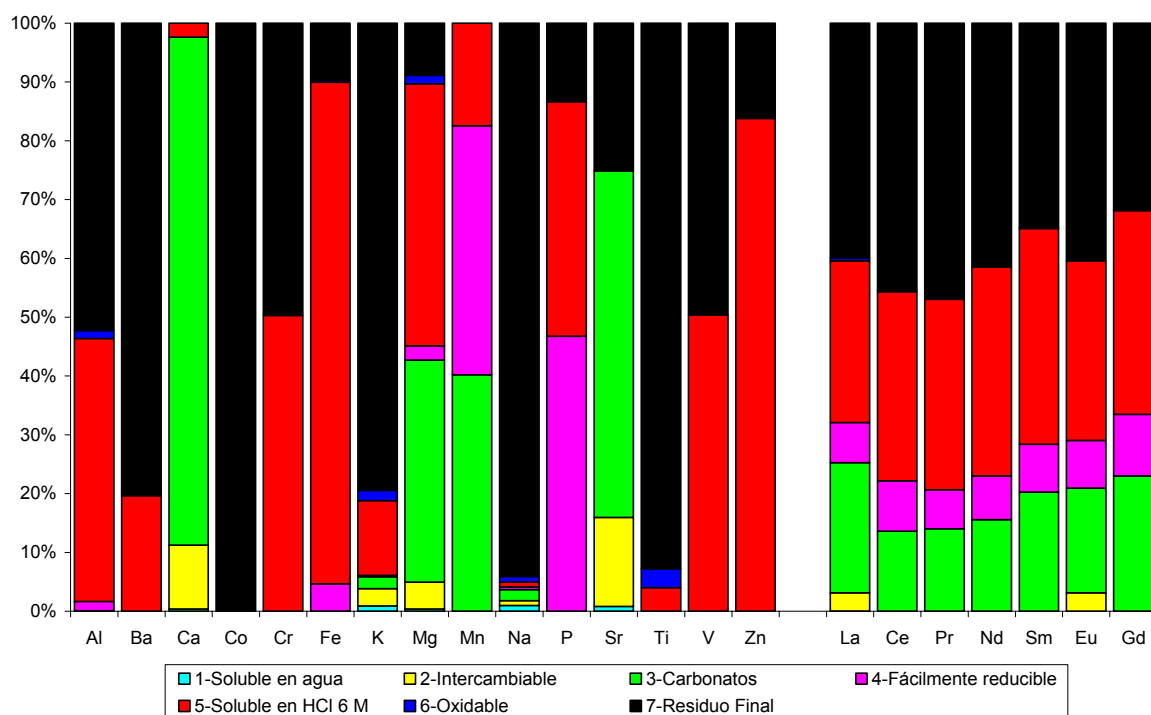


Figura 29c. Distribución de REEs y otros elementos en las diferentes etapas del SEP: muestra TRR-3

Como puede observarse, las REEs son extraídas principalmente en las etapas correspondientes a la fracción soluble en HCl 6 M (30 - 40 %) y fracción de carbonatos (15 - 25 %), así como en el residuo final (30 - 50 %). Asimismo, se evidencia la presencia significativa de REEs en los extractos correspondientes a la fracción fácilmente reducible (5 - 10 %) del procedimiento de extracción secuencial.

Los bajos contenidos de REEs encontrados en la fracción soluble en agua (etapa 1) y en la fracción intercambiable (etapa 2) indican que estos elementos no son fácilmente disponibles en las muestras analizadas bajo las condiciones establecidas.

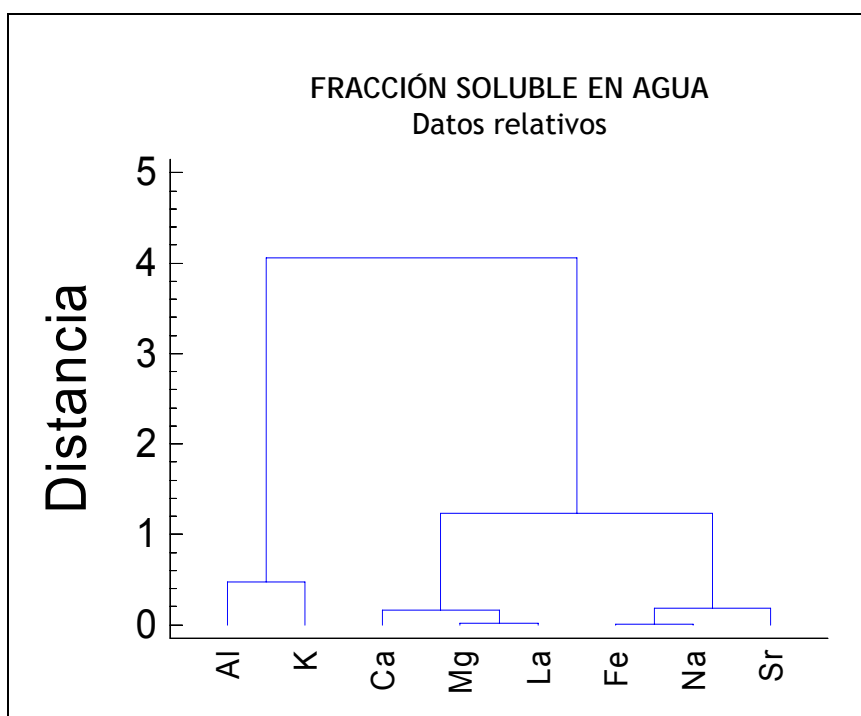
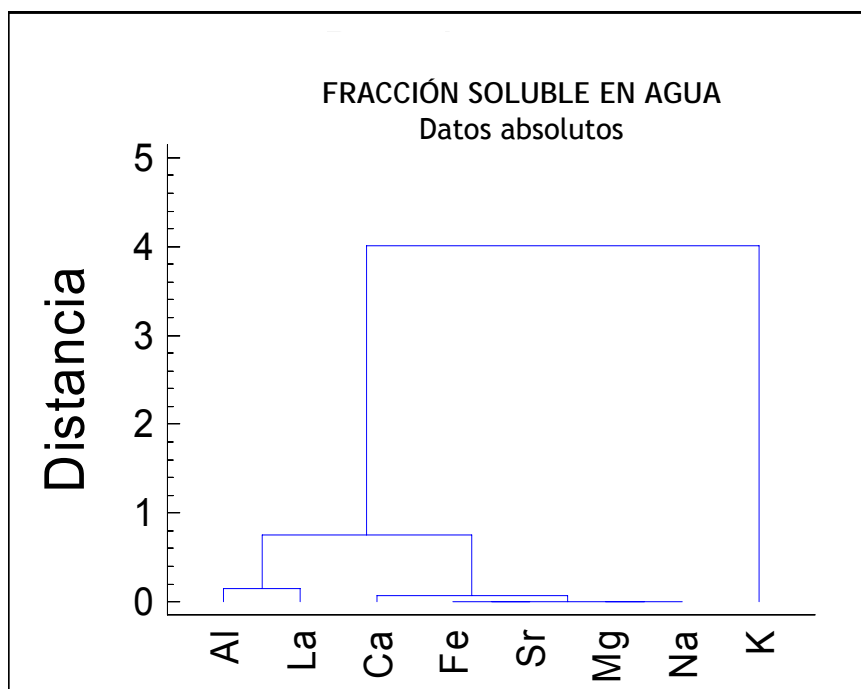
3.3.4. Tratamiento estadístico de los resultados

Posteriormente se ha llevado a cabo el tratamiento estadístico de los resultados obtenidos mediante técnicas de análisis multivariante y la ayuda de la aplicación informática *Statgraphics*, obteniendo una serie de dendrogramas, uno para cada etapa del método de extracción secuencial.

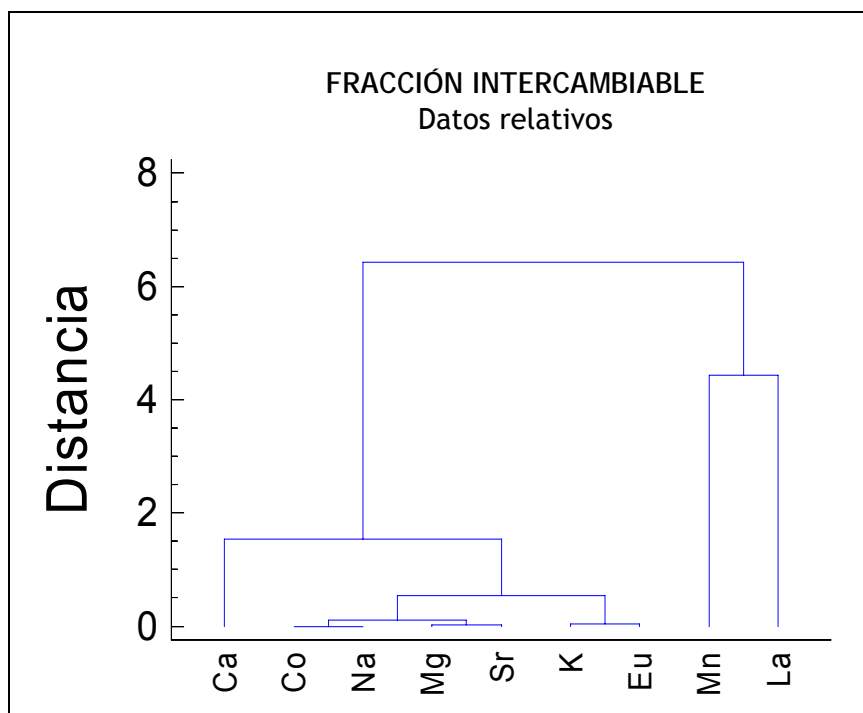
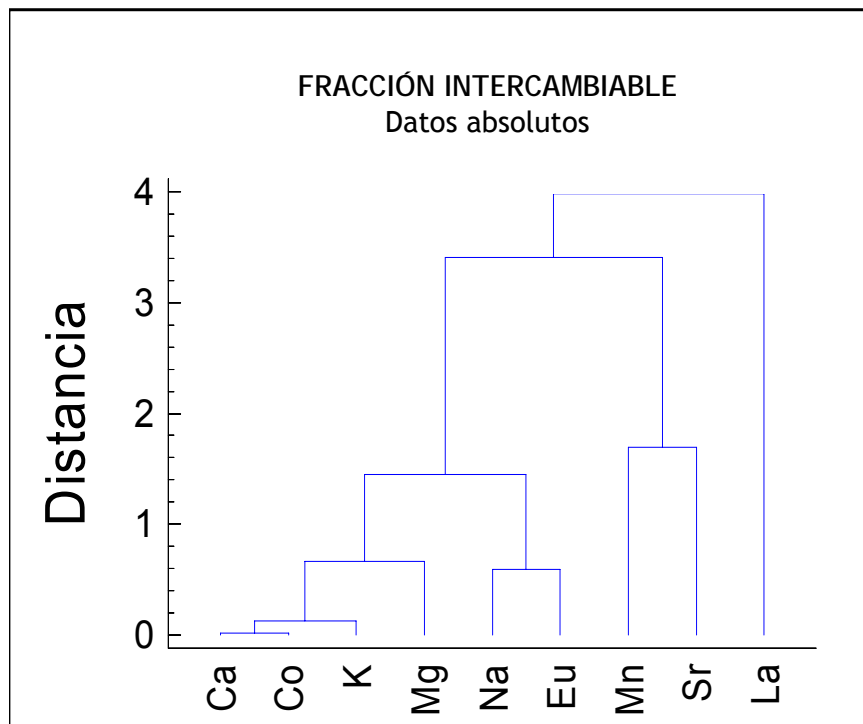
Se distinguen, además, dendrogramas realizados con los datos “absolutos”, teniendo en cuenta el valor obtenido en cada una de las etapas, sin normalizar, y los realizados con los datos “relativos”, valores normalizados con respecto a la cantidad total presente en las muestras. Los datos absolutos representan la similitud de las distintas variables (en este caso, elementos) de acuerdo con su magnitud, considerando todas las muestras. Y los datos relativos representan la similitud de las variables entre las distintas muestras, independientemente del orden de magnitud de dichas variables. Es por ello que la interpretación de los gráficos en ambos casos es diferente. En el caso de los datos absolutos los elementos que se agrupan son aquellos que están presentes en mayor cantidad. Y en el caso de los datos relativos, sólo aquellos elementos que se lixivien en su mayor parte en una fracción determinada serán los que aparezcan representados en el dendrograma.

Es preciso señalar que únicamente aquellos elementos presentes en los lixiviados y en el residuo final han sido estadísticamente analizados. Además, para evitar el riesgo de sacar conclusiones erróneas de los dendrogramas obtenidos asignando un mismo peso a variables que están presentes en concentraciones muy diferentes, es necesario tener en cuenta los resultados obtenidos tras llevar a cabo el análisis de las muestras (Tabla 27 y Figuras 29a, 29b y 29c).

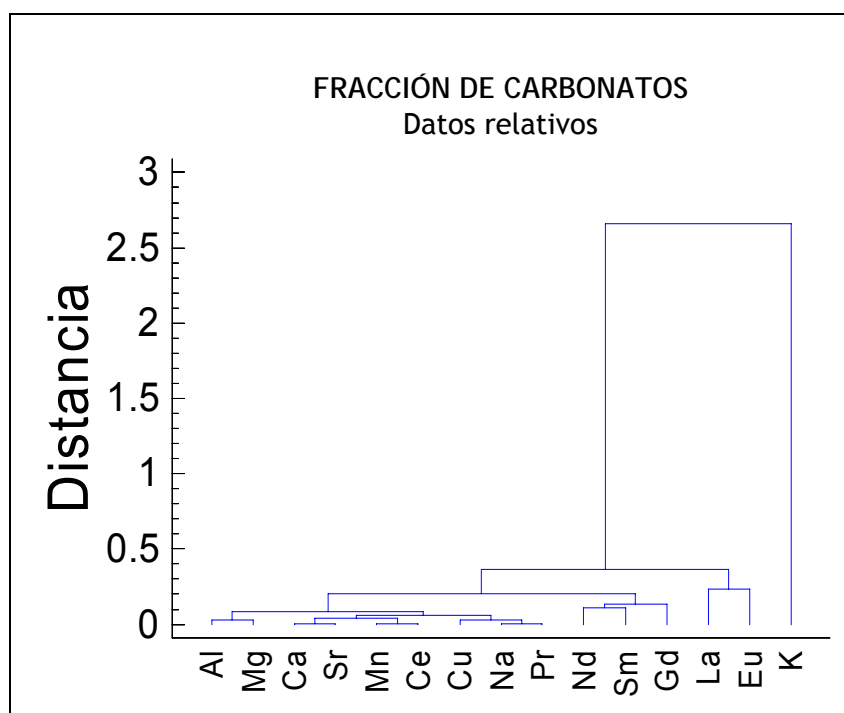
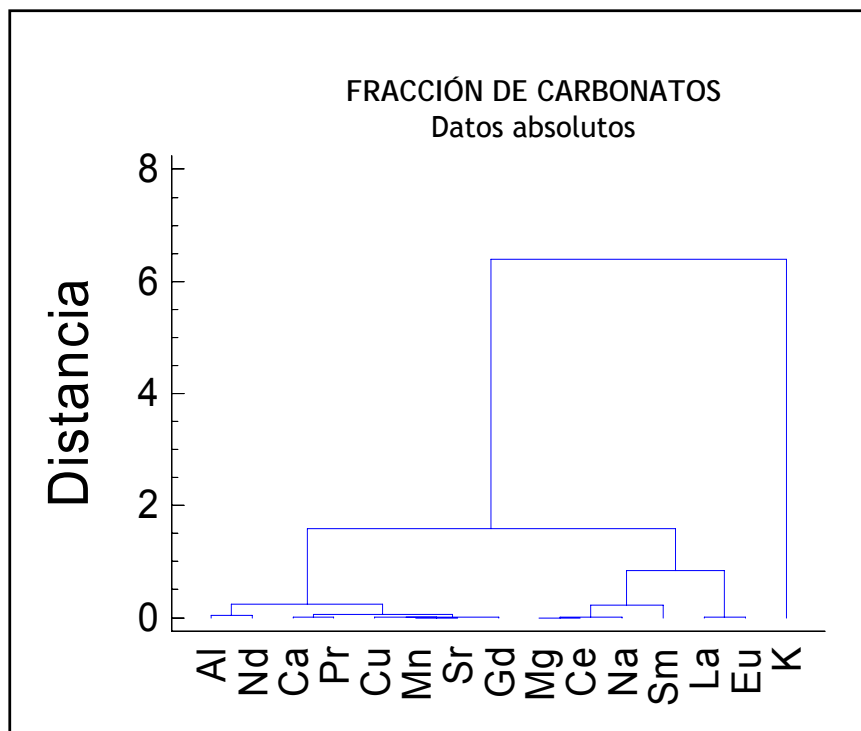
Los dendrogramas obtenidos una vez tratados los resultados procedentes de los análisis de las tres muestras se presentan en las Figuras 30 - 36.



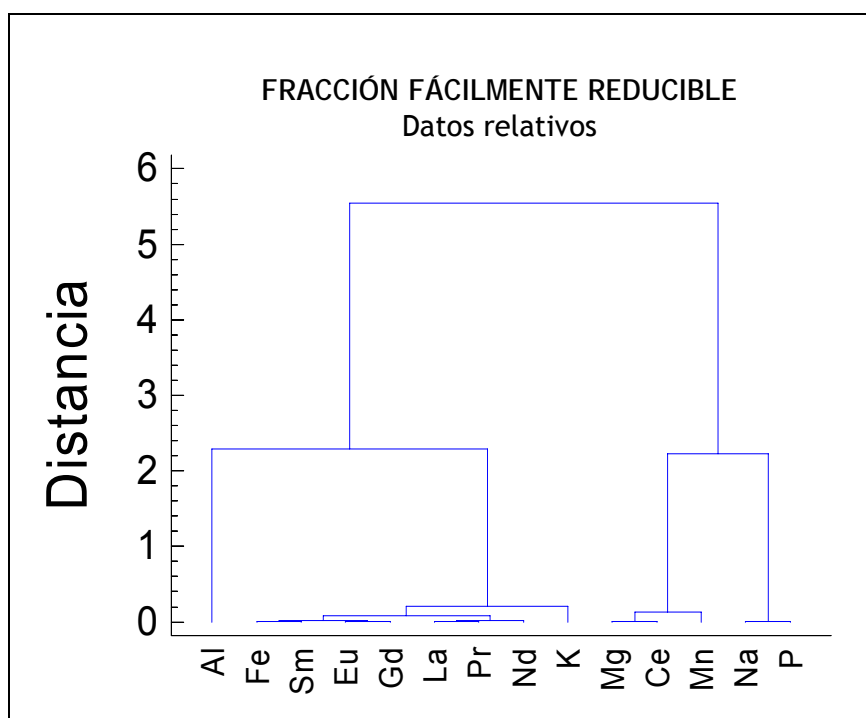
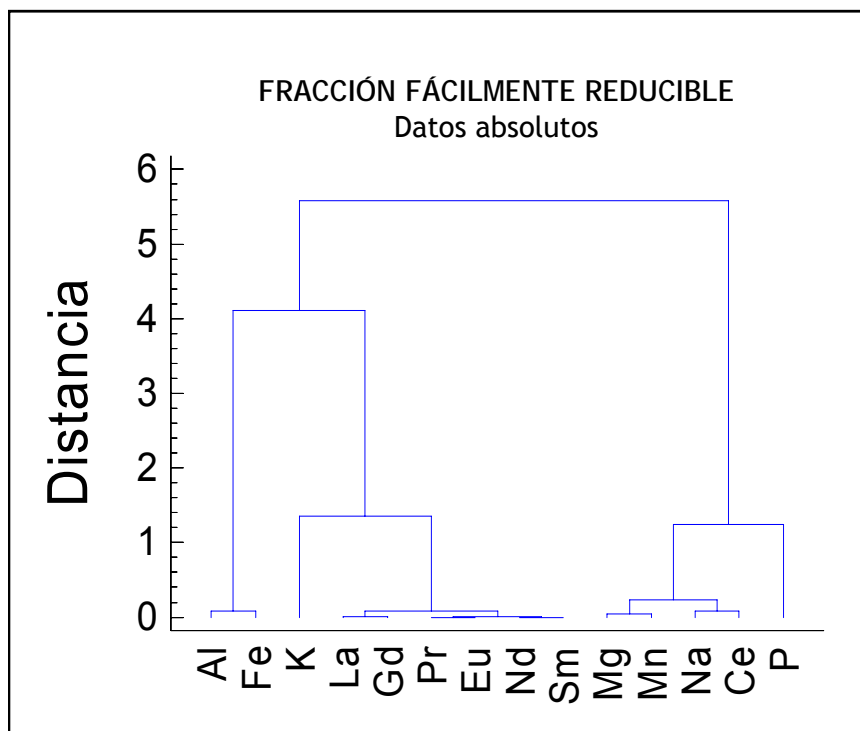
Figuras 30a y b. Dendrogramas obtenidos para la Etapa 1- Fracción Soluble en agua:
Datos absolutos (a) y Datos relativos (b).



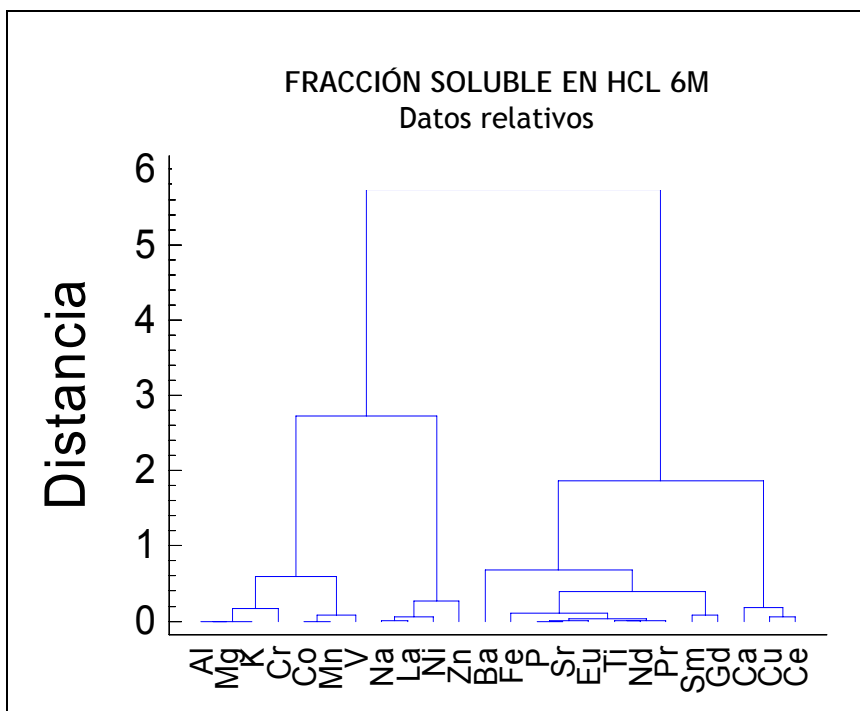
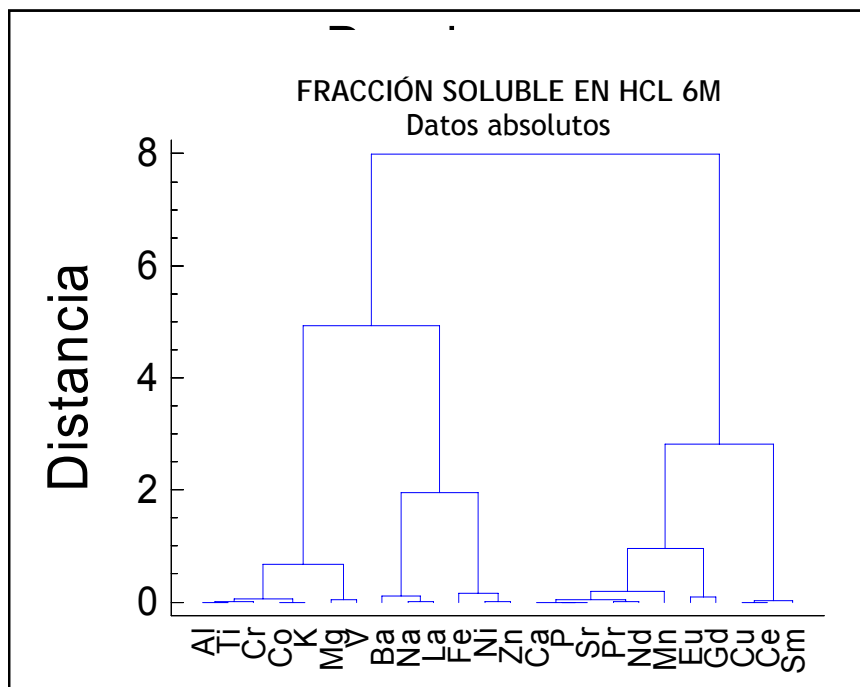
Figuras 31a y b. Dendrogramas obtenidos para la Etapa 2- Fracción Intercambiable:
Datos absolutos (a) y Datos relativos (b).



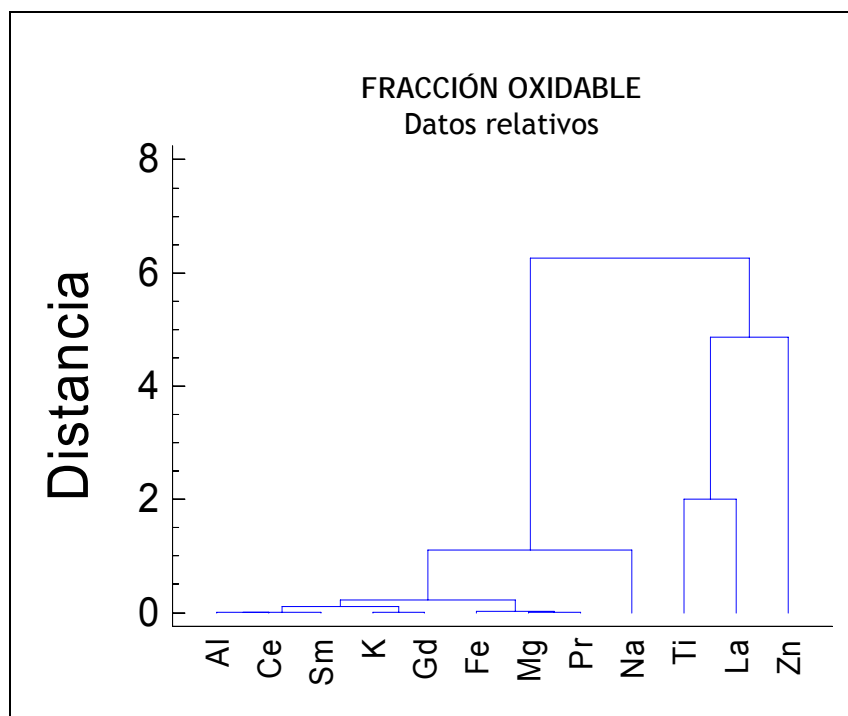
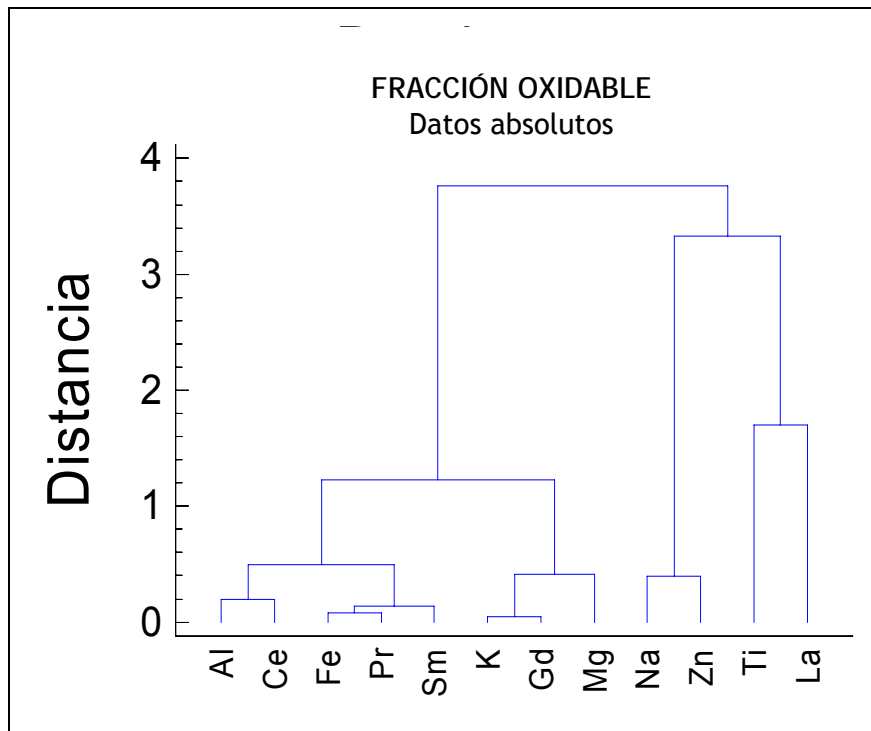
Figuras 32a y b. Dendrogramas obtenidos para la Etapa 3- Fracción de Carbonatos: Datos absolutos (a) y Datos relativos (b).



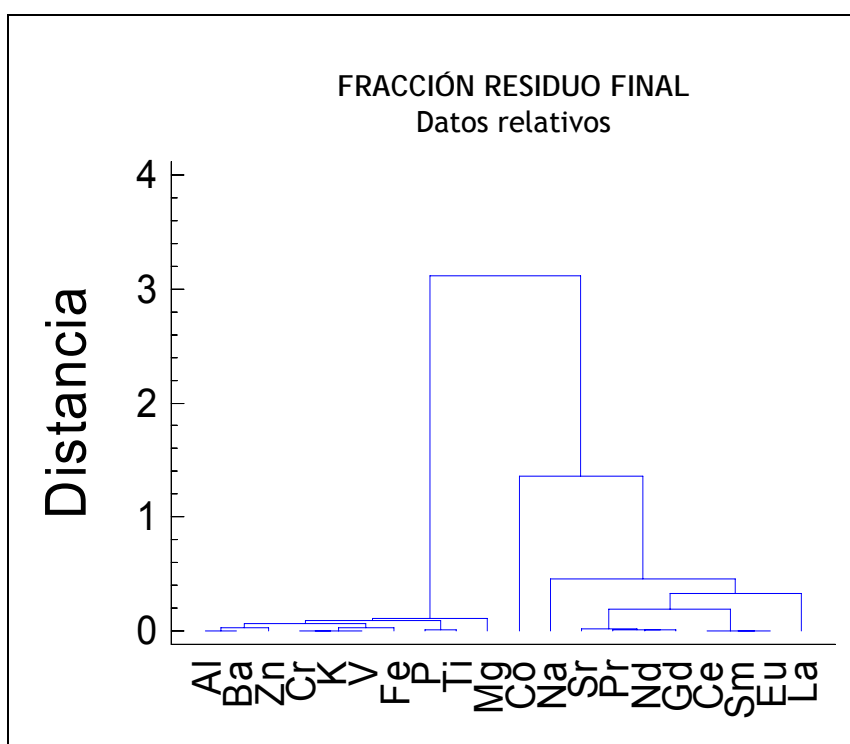
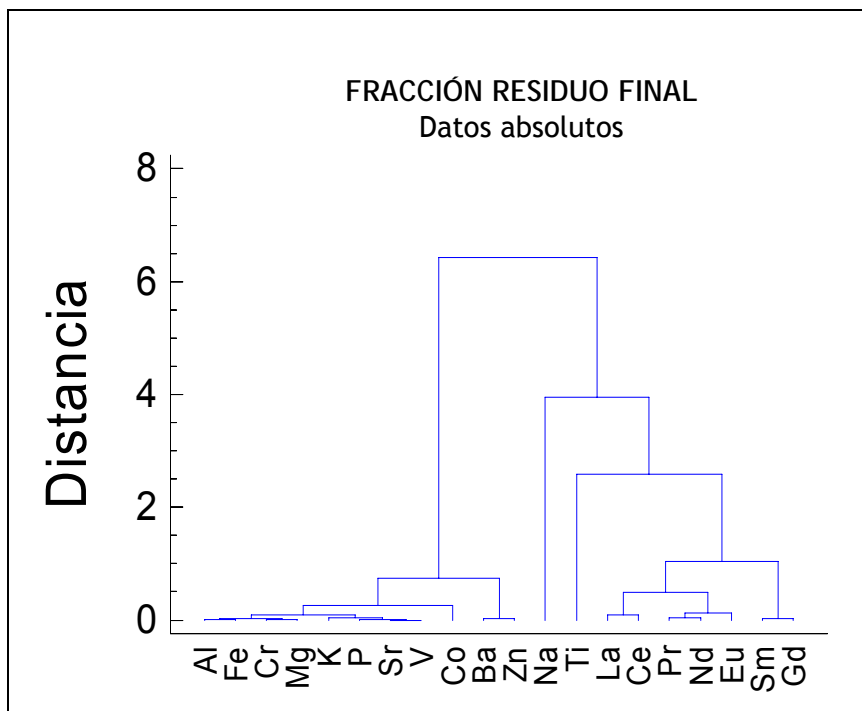
*Figuras 33a y b. Dendrogramas obtenidos para la Etapa 4- Fracción Fácilmente reducible:
Datos absolutos (a) y Datos relativos (b).*



Figuras 34a y b. Dendrogramas obtenidos para la Etapa 5- Fracción Soluble en HCl 6 M:
Datos absolutos (a) y Datos relativos (b).



Figuras 35a y b. Dendrogramas obtenidos para la Etapa 6- Fracción Oxidable:
Datos absolutos (a) y Datos relativos (b).



Figuras 36a y b. Dendrogramas obtenidos para la Etapa 7- Residuo Final:
Datos absolutos (a) y Datos relativos (b).

Etapas 1- Fracción Soluble en agua

Según se observa en el dendrograma obtenido con los datos absolutos (Figura 30a), en esta etapa tiene lugar fundamentalmente la lixiviación de los elementos alcalino y alcalino-térreos, formando la mayor parte de ellos un grupo bien diferenciado (Ca, Fe, Sr, Mg y Na).

Existe, además, una agrupación formada por Al y La. Sin embargo, teniendo en cuenta los valores obtenidos, la extracción de dichos elementos en esta etapa no resulta muy significativa.

El potasio, por su parte, tiene un comportamiento atípico dado que su magnitud no está relacionada con los elementos anteriores y por ello aparece sin agrupar al final del dendrograma. Este hecho podría hacernos pensar que posiblemente la fuente de K en el suelo no sea de origen natural, sino que sea debida a la aplicación de fertilizantes o enmiendas para aumentar los nutrientes del suelo y, por lo tanto, obtener mejores resultados en la etapa de cultivo.

En el gráfico obtenido con los datos relativos (Figura 30b) se observa además que la cantidad lixiviada de K está ligada al Al. Sin embargo, dado que los valores obtenidos para el Al, tanto a nivel absoluto como relativo, no son significativos, esta asociación tampoco lo será.

Etapas 2- Fracción Intercambiable

Bajo las condiciones establecidas en el procedimiento, en esta etapa tiene lugar la lixiviación de los cationes de cambio, principalmente elementos mono- y divalentes. Podemos destacar, por lo tanto, la extracción de una cantidad importante de calcio (cerca de $9,50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) y, en menor grado, de Mg, Sr, K y Na. En los gráficos podemos observar, sin embargo, la aparición de agrupaciones no muy bien definidas y muy próximas en similitud unas de otras.

Asimismo es de destacar la presencia de europio en esta etapa, debido al estado de oxidación divalente que presenta dicho elemento. Por su parte, la aparición de La, ligado fundamentalmente al Mn (Figura 31b), podría indicar la presencia de fases minerales fácilmente extraíbles de Mn(III), fundamentalmente carbonatos u oxi-hidróxidos lábiles, con presencia de tierras raras trivalentes.

Etapas 3- Fracción de Carbonatos

En esta etapa aparecen cantidades importantes de calcio (en torno a un 90 % del contenido total), así como de magnesio ($\sim 3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), que indicarían la posible presencia de los minerales calcita y dolomita en el suelo.

También se lixivian cantidades significativas de REEs, en torno a un 25 % de Gd, 20 % de La y Sm, y un 15 % del resto, asociadas a la disolución de carbonatos (como por ejemplo de Mn, Sr, Na, etc...). Es importante señalar que si el pH del suelo se modifica como resultado de la adición de ciertas enmiendas, podría tener lugar la solubilidad de las REEs (pH = 4,5).

Se observa también la presencia de K sin formar ningún agrupamiento con las demás variables, por lo que se confirma que su presencia es debida a un aporte externo. En agricultura es bastante habitual añadir hidrógenocarbonato potásico como corrector del pH para regular la acidez del suelo y, por lo tanto, es muy posible que ésta sea la razón de su presencia en esta etapa.

Etapas 4- Fracción Fácilmente reducible

En esta etapa tiene lugar principalmente la solubilización de oxi-hidróxidos amorfos de aluminio y hierro, previamente descrita en bibliografía en estudios llevados a cabo en Mina Fé^[305,249] y Almadén^[250]. Ligados a estos oxi-hidróxidos de Al y Fe aparecen cantidades significativas de REEs (en torno a un 5 - 10 %).

Asimismo resulta notable la aparición de fósforo unido a elementos tales como Mg, Mn, Na y Ce. Este hecho parece indicar que la presencia de dichos elementos se produce como consecuencia de la disolución de los fosfatos presentes en el suelo. En el caso del Ce, dicha agrupación podría deberse al carácter tetravalente de este elemento, mayoritario en suelos sometidos a alteraciones supergénicas intensas (procesos de lavado y erosión de las capas más superficiales del suelo).

Etapas 5- Fracción Soluble en HCl 6 M

Según se observa en los dendrogramas, se diferencian tres agrupamientos de variables. Por un lado, el grupo formado por Al ($29 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), Ti, Cr, Co, K, Mg y V pone de manifiesto la existencia de una fase mineral de tipo aluminato-potásico-magnésico, silicatos (fracción arcillosa) y elementos traza asociados. Los silicatos estarían producidos por fenómenos de alteración supergénica.

Por otro lado, aparece un grupo formado por Ba, Na, La, Ni y Zn, elementos asociados a oxi-hidróxidos cristalinos de hierro; elemento presente en esta etapa en una concentración de $24 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Además, persiste la puesta en disolución de REEs (30 - 40 % aproximadamente) y otros elementos (tales como Ca, Sr, Mn y Cu).

Etapas 6- Fracción Oxidable

En esta etapa las agrupaciones no son muy significativas dado que tiene lugar la extracción de un porcentaje muy pequeño con respecto al elemento total. Además es posible que para aquellos elementos presentes en la etapa anterior en concentraciones altas (tales como Al, K, Mg, Fe y Ce) las cantidades encontradas en esta fracción sean como consecuencia de una etapa de lavado insuficiente.

Etapas 7- Residuo Final

La composición del residuo final indica la presencia de aluminosilicatos persistentes y otros minerales asociados que no han podido solubilizarse en las etapas previas. Se observa, además, una agrupación correspondiente a compuestos de REEs resistentes (fosfatos, óxidos...) ligados a minerales de muy baja solubilidad (circón, ilmenita, etc...)

Resumen

En los suelos estudiados, los elementos del grupo de las tierras raras se encuentran presentes fundamentalmente en fases minerales relacionadas con carbonatos y oxi-hidróxidos amorfos de hierro y aluminio (formadas por alteraciones supergénicas de arcillas y otros minerales), en una proporción aproximada del 45 - 65 %; permaneciendo el resto de REEs en minerales resistentes, lo que impide su movilización en condiciones naturales.

Por lo tanto, dado que las tierras raras no son fácilmente movilizables, podrían ser utilizadas como trazadores de procesos de erosión o destrucción de las fases superiores de los suelos, al ser indicadores de las fases menos lábiles de los mismos.

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS ISOTÓPICO DE LANTÁNIDOS MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE IONIZACIÓN TÉRMICA

ANÁLISIS ISOTÓPICO DE LANTÁNIDOS MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE IONIZACIÓN TÉRMICA

En este apartado se lleva a cabo el análisis de lantánidos mediante ID-TIMS en la uraninita del reactor nuclear de Oklo. Se pueden distinguir los siguientes puntos:

- Desarrollo de un programa informático de control y adquisición de datos en LabVIEW para llevar a cabo la medida de relaciones isotópicas por TIMS.
- Estudio previo de las condiciones óptimas para llevar a cabo el análisis de gadolinio, europio, cerio y erbio mediante TIMS. Comprende las etapas de carga de la muestra en el filamento, el patrón de calentamiento dentro del espectrómetro de masas y el cálculo del factor de discriminación instrumental.
- Preparación de trazadores isotópicos de ^{151}Eu y ^{142}Ce a partir de los óxidos enriquecidos isotópicamente y posterior calibración mediante ID-inversa.
- Aplicación de la técnica de dilución isotópica a la muestra de uraninita de Oklo. Comprende la caracterización isotópica de la muestra, la preparación y medida de las mezclas efectuadas mediante TIMS y el cálculo de la concentración de europio y su incertidumbre asociada mediante el método de Kragten.

La metodología analítica aquí presentada está basada en parte en un estudio previo^[206] del desarrollo completo de la técnica de dilución isotópica que se llevó a cabo para realizar la medida precisa de la concentración de estaño total en una muestra de ceniza de combustión candidata a material de referencia, preparada y suministrada por el JRC (*Joint Research Centre*, Ispra, Italia) con motivo de un ejercicio de intercomparación. En dicho estudio se enumeran las etapas requeridas para llevar a cabo el análisis por ID-TIMS, las cuales son perfectamente aplicables a cualquier otra determinación mediante esta técnica. Asimismo se puso de manifiesto que el empleo de la dilución isotópica como método absoluto de medida requiere un complejo y cuidadoso desarrollo de todas sus etapas, así como el estudio de las fuentes de incertidumbre que afectan al proceso. Información más detallada de dicho trabajo se adjunta en el Anexo 2 de la Memoria.

4.1. DESARROLLO DE UN PROGRAMA INFORMÁTICO DE CONTROL Y ADQUISICIÓN DE DATOS PARA LA MEDIDA DE RELACIONES ISOTÓPICAS POR TIMS

Debido a una avería en el procesador que controlaba en parte el espectrómetro, para poder continuar trabajando con dicho instrumento fue necesario desarrollar un programa informático que permitiese el manejo del equipo, el control de todo el proceso de medida y la adquisición y el posterior tratamiento de los datos obtenidos.

Para ello se utilizó la aplicación *LabVIEW*, un software de medida y automatización desarrollado por *National Instruments*^[308]. *LabVIEW* es una plataforma de desarrollo gráfico para diseño, control y pruebas de comunicaciones. Es un lenguaje de programación basado en código gráfico que permite crear interfaces de usuario personalizadas utilizando gráficas, controles e indicadores para gestionar aplicaciones técnicas. Esta herramienta informática permite llevar a cabo la adquisición de datos, el control de instrumentos, la adquisición de imágenes, el control de movimiento, comunicación industrial, etc... Básicamente, permite al usuario crear un programa a medida en función de sus necesidades concretas.

En nuestro caso, se planteó el diseño de un programa que controlase las distintas partes del espectrómetro, concretamente el gaussímetro, la sonda magnética y el voltímetro, de forma que permitiese realizar barridos de campo magnético, seleccionar el valor del campo magnético en el que se ha de posicionar la sonda para medir los iones y recibir del voltímetro el valor de la intensidad correspondiente a cada ión. Un esquema con las distintas partes del instrumento que controla el programa se presenta en la Figura 37.

Asimismo, era interesante que la aplicación posteriormente pudiese llevar a cabo el tratamiento de los datos, presentase los resultados obtenidos y los almacenase para una posterior consulta.

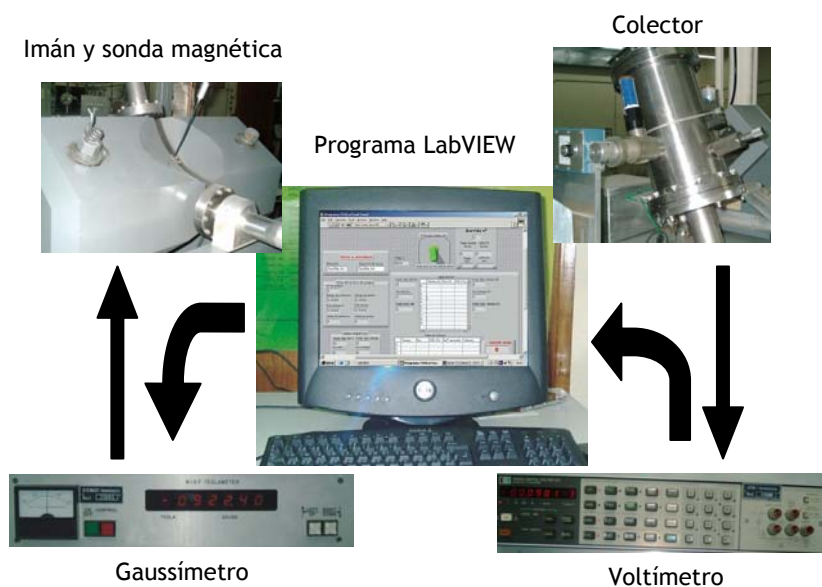


Figura 37. Esquema con las distintas partes del instrumento que controla el programa desarrollado.

El diagrama de bloques (código gráfico) correspondiente al programa *LabVIEW* desarrollado se adjunta en forma de anexo al final de la presente Memoria. Dicho programa efectúa las siguientes funciones:

- Realiza una búsqueda de picos para cada isótopo de medida variando el campo magnético del instrumento, encuentra de forma precisa el centro del pico y calcula el valor central del valle entre picos a fin de efectuar la corrección del fondo.
- Crea un archivo para cada elemento con los campos magnéticos de medida de cada uno de los isótopos, y de los campos en los que debe efectuar la corrección del fondo.
- Ordena a la unidad de control del campo magnético la posición a la que deben efectuarse cada una de las medidas de picos y fondos.
- Realiza la toma de datos, los procesa, muestra en la pantalla los resultados, efectúa el tratamiento estadístico de los mismos y los almacena para su posterior consulta.

Para operar con el instrumento se crearon tres interfaces de usuario: una que permitía hacer barridos de campo magnético para realizar la búsqueda de picos o bien monitorizar la intensidad de la señal a un campo magnético dado; otra que una vez que el usuario introduce los campos magnéticos de los iones a medir genera un archivo de campos magnéticos; y una pantalla principal desde la que se realiza la toma de datos. Dichas interfaces de usuario se muestran en las Figuras 38 - 40:

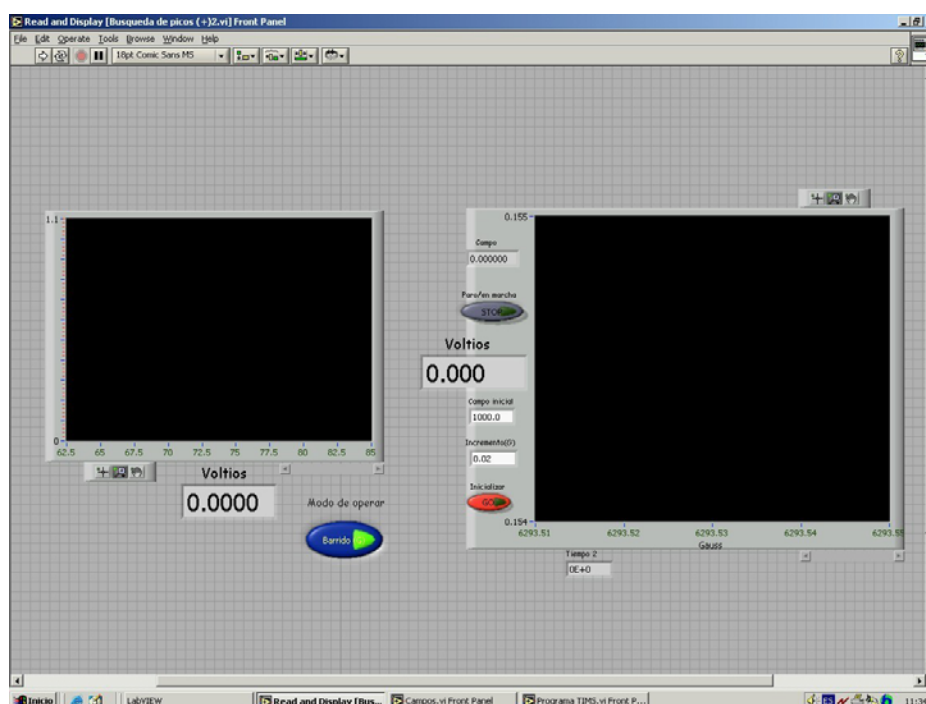


Figura 38. Vista del programa desarrollado para realizar la búsqueda de picos y controlar la intensidad de la señal.

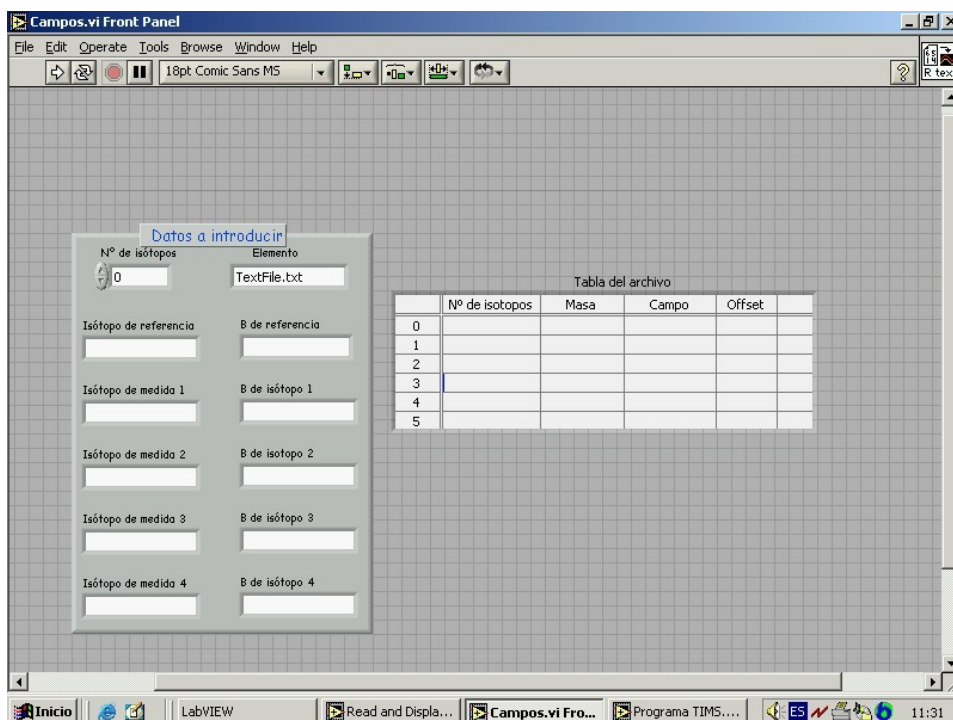


Figura 39. Vista del programa desarrollado para introducir los campos magnéticos correspondientes a cada isótopo del elemento que se desea medir.

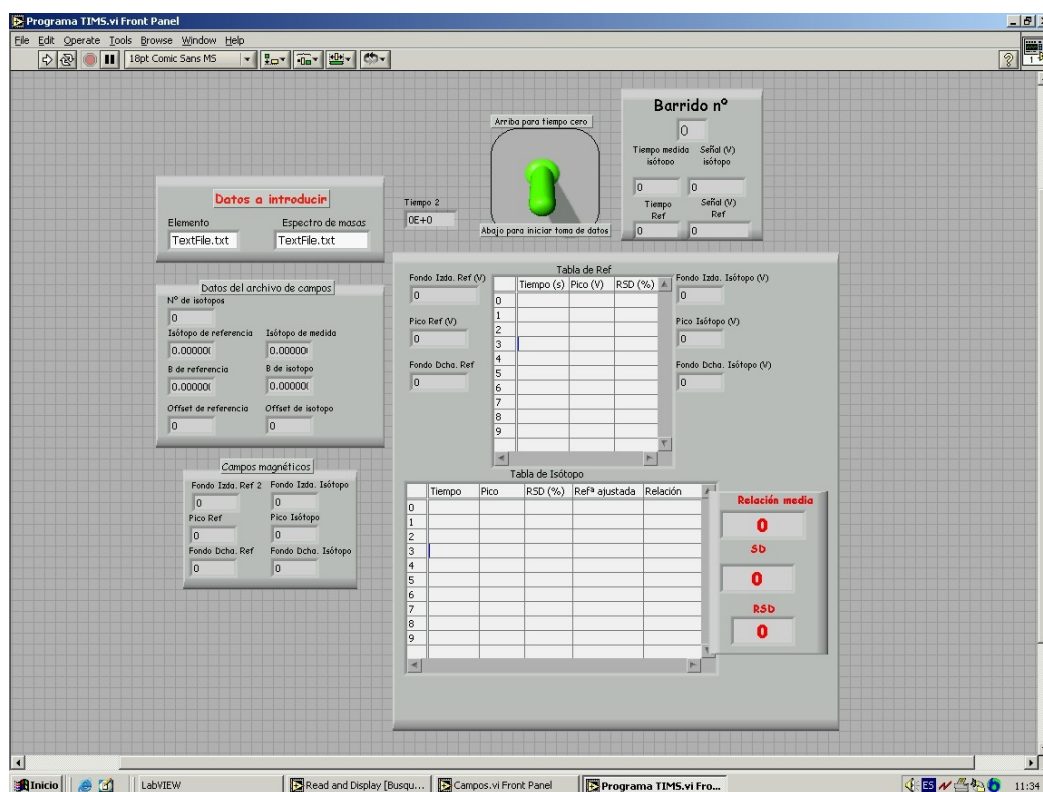


Figura 40. Vista del programa desarrollado para la medida de las relaciones isotópicas.

4.2. ESTUDIO DE LA IONIZACIÓN TÉRMICA DE LAS REEs

El primer paso para llevar a cabo el análisis mediante espectrometría de masas de ionización térmica es el estudio de las condiciones de depósito de la muestra en el filamento y el establecimiento de un patrón de calentamiento apropiado para la ionización térmica del elemento a estudiar.

Dado que los elementos del grupo de las tierras raras presentan un comportamiento muy similar, se decidió llevar a cabo un estudio exhaustivo para establecer las condiciones óptimas del análisis para un elemento del grupo y luego se aplicó dicha metodología a los demás elementos deseados.

El elemento que se escogió fue el gadolinio, perteneciente a las REEs medias y con siete isótopos naturales. Se utilizó una disolución de un patrón de gadolinio de composición isotópica natural para llevar a cabo los ensayos.

4.2.1. Optimización del análisis isotópico de Gadolinio

4.2.1.1. Condiciones para el depósito de la muestra en el filamento

Dentro de este apartado se estudió, por un lado, el efecto de la forma química bajo la cual el elemento a analizar es depositado, y por otro, la elección del procedimiento de carga de la muestra en la superficie del filamento.

Efecto de la forma química bajo la cual el elemento se deposita en el filamento

Se comprobó que la deposición habitual en TIMS de la muestra como nitrato induce la formación de compuestos refractarios y óxidos de gadolinio, que requieren una mayor temperatura de ionización y no son térmicamente estables. En medio Cl^- , el gadolinio forma un compuesto térmicamente estable y de menor temperatura de ionización. Por lo tanto, previamente al análisis se llevará a cabo el cambio del medio de las muestras a cloruros.

Elección del procedimiento de carga de la muestra en la superficie del filamento

El procedimiento de carga de las muestras en el filamento es una de las etapas principales del análisis por TIMS. Es preciso obtener un depósito homogéneo del elemento a analizar sobre la superficie del filamento para que la ionización se realice correctamente y se obtengan señales estables durante todo el análisis. De ahí la importancia de que dicho procedimiento se realice controlando en todo momento la intensidad aplicada a los filamentos y el tiempo de ejecución de cada una de sus etapas.

La elección del procedimiento óptimo de carga de la muestra en el filamento comprendió varios aspectos: la elección del material del filamento, la configuración de la fuente, el empleo o no de activadores de la ionización y las condiciones del proceso de evaporación.

Se ensayaron, por tanto, las siguientes situaciones:

- configuración de filamento simple de renio,
- configuración de filamento simple de renio con activadores de ionización (gel de sílice y ácido fosfórico),
- configuración de filamento simple de tántalo,
- configuración de filamento triple de renio,
- configuración de filamento triple de renio-tántalo (renio en el filamento central y tántalo en los filamentos laterales).

Se observó que el empleo de filamentos de tántalo, de menor función de trabajo que el renio, no proporcionaba mejoras significativas con respecto a los filamentos de renio. Al contrario, en ocasiones debido a la menor resistencia térmica del tántalo el filamento se rompía mientras se aplicaba la intensidad de corriente en el proceso de carga, o la señal generada posteriormente en el espectrómetro no era lo suficientemente estable como para permitir la toma de datos.

Se comprobó que la utilización de la mezcla activadora gel de sílice y ácido fosfórico no mejoraba los resultados de forma apreciable, por lo tanto su utilización se desestimó dado que consumía un mayor tiempo de preparación de muestra.

Con respecto a la configuración de la fuente, las señales más intensas y estables se obtuvieron utilizando la configuración de filamento triple de renio. Y por ello se escogió esta configuración para llevar a cabo los análisis.

Para establecer el proceso de evaporación de la muestra en los filamentos laterales se probaron diversas intensidades y tiempos de calentamiento, desde los procedimientos más sencillos en los que simplemente se calientan los filamentos bajo una lámpara de infrarrojos y aplicando una determinada intensidad hasta la evaporación del disolvente, a procedimientos más complejos empleando rampas de calentamiento a diversos tiempos. Se comprobó que cargando 10 μl de la disolución y calentando simplemente a 0,5 A bajo lámpara de infrarrojos durante 15 minutos se formaba un depósito bastante uniforme que posteriormente en el espectrómetro proporcionaba una buena señal. Y por eso se escogió este método para depositar la muestra en los filamentos.

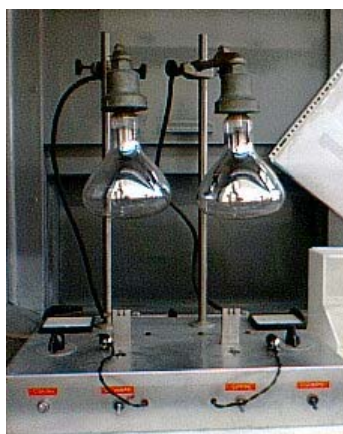


Figura 41. Equipo para la evaporación de la muestra en el filamento.

4.2.1.2. Patrón de calentamiento

Como ya se ha comentado en la introducción de esta Memoria, en el análisis mediante configuración de filamento triple la muestra se evapora lentamente a una temperatura relativamente baja mientras que el filamento central se calienta a una temperatura mucho mayor para conseguir una eficiencia de ionización elevada.

Una vez detectada la señal del isótopo mayoritario, se aumenta la intensidad del filamento de ionización a incrementos más pequeños y se procede al enfoque de la señal. La toma de datos se realiza cuando la señal se estabiliza o comienza a adquirir una tendencia ligeramente decreciente.

La temperatura de ionización es un parámetro importante del proceso, ya que si no es lo suficientemente elevada contribuiría a la existencia de óxidos de gadolinio que disminuirían la señal de los picos de Gd. Tal y como se muestra en la Figura 42, a mayor temperatura de ionización, más se favorece la descomposición de los óxidos: disminuye la intensidad de su señal y aumenta la del Gd^+ .

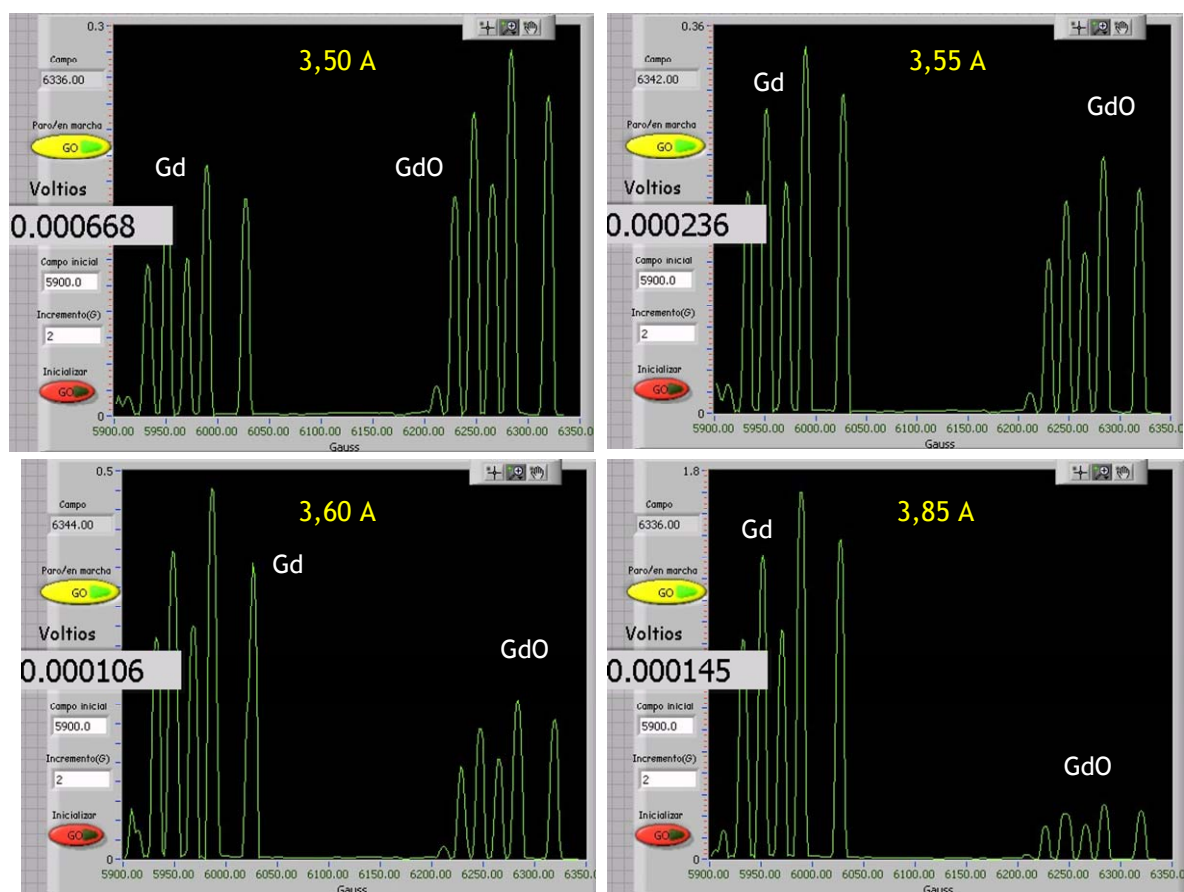


Figura 42. Efecto de la temperatura de ionización en la formación de óxidos de Gadolinio.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, se estableció el patrón de calentamiento para el gadolinio, el cual se resume en la Tabla 28:

Tiempo (min)	Observaciones
0	La intensidad de corriente del filamento de ionización se pone a 3,0 A. La intensidad de los filamentos de evaporación se mantiene en 0 A.
2 - 10	La intensidad del filamento de ionización se incrementa en 0,1 A cada 2 min. En el minuto 4 se incrementa la intensidad de los filamentos de evaporación en 0,1 A cada 4 min. Aproximadamente en el minuto 10 la señal de Gd es detectable. Se enfoca hasta obtener la máxima intensidad.
12	La intensidad del filamento de ionización se aumenta en intervalos de 0,05 A cada 2 minutos, hasta que la señal de ^{160}Gd alcanza aprox. 1V. Se enfoca.
30	Comienza la toma de datos.

Tabla 28. Esquema del patrón de calentamiento desarrollado para el análisis de Gd por TIMS.

4.2.1.3. Cálculo del factor de discriminación

La determinación del factor de discriminación se llevó a cabo mediante el análisis isotópico por TIMS de una disolución patrón de gadolinio de composición isotópica natural y concentración conocida ($1000 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$). Para ello, se tomó 1 ml de la disolución, se evaporó a sequedad bajo lámpara de infrarrojos y se disolvió el residuo en 1 ml de HCl concentrado. Se evaporó a sequedad y se repitió el proceso. Finalmente el residuo se disolvió en 1 ml de agua, y se procedió al análisis por TIMS.

Se efectuó la medida por triplicado, obteniendo diez series de datos de cada relación isotópica en cada réplica. Se midieron cuatro relaciones isotópicas: $^{155}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$, $^{156}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$, $^{157}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$ y $^{158}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$.

Las condiciones instrumentales del espectrómetro con las que se realizaron las medidas vienen reflejadas en la siguiente tabla:

<i>Modalidad de la ionización</i>	Generación de iones positivos
<i>Anchura rendija de salida de la fuente</i>	7 milésimas de pulgada
<i>Anchura rendija de entrada al detector</i>	40 milésimas de pulgada
<i>Tensión de aceleración</i>	9780 V
<i>Presión en la fuente de iones</i>	$< 5 \cdot 10^{-7}$ torr
<i>Presión en el tubo analizador</i>	$< 4 \cdot 10^{-8}$ torr
<i>Isótopo de referencia</i>	^{160}Gd
<i>Campo magnético ^{155}Gd (aprox.)</i>	5926 G
<i>Campo magnético ^{156}Gd (aprox.)</i>	5946 G
<i>Campo magnético ^{157}Gd (aprox.)</i>	5964 G
<i>Campo magnético ^{158}Gd (aprox.)</i>	5983 G
<i>Campo magnético ^{160}Gd (aprox.)</i>	6021 G

Tabla 29. Condiciones instrumentales para el análisis de Gd por TIMS.

En las Figuras 43 y 44 se muestra el patrón isotópico y el espectro de masas correspondiente a la medida de las relaciones isotópicas de una disolución de composición isotópica natural de Gd, respectivamente. Como vemos, la señal permanece muy estable durante todo el proceso de medida (aproximadamente 1 hora).

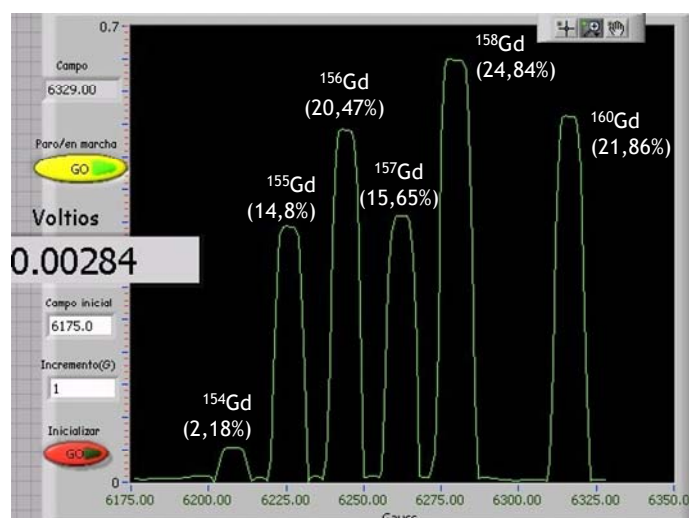


Figura 43. Patrón isotópico de Gd obtenido con una disolución de composición isotópica natural.

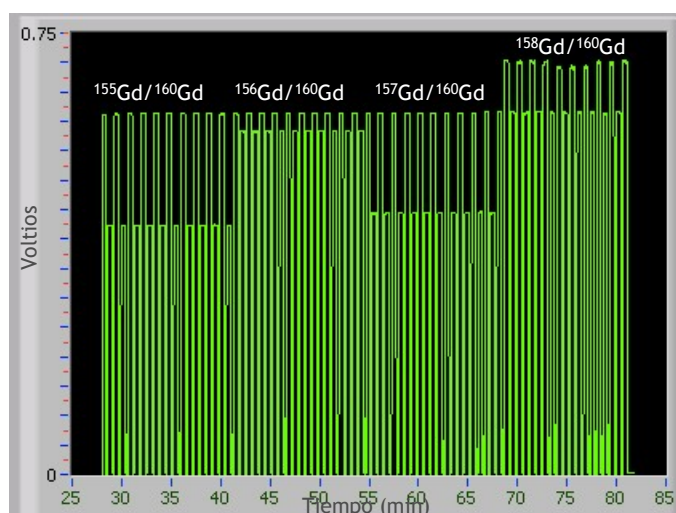


Figura 44. Espectro de masas obtenido en la medida de las relaciones isotópicas 155/160, 156/160, 157/160 y 158/160 de una disolución de composición isotópica natural de Gadolinio.

Para la determinación del factor de discriminación se midió por cuadruplicado la relación isotópica de la disolución de composición isotópica natural, realizando diez medidas en cada análisis.

El factor de discriminación instrumental es, según la Ec.3, el cociente entre la relación isotópica verdadera o esperada y la obtenida experimentalmente, siendo la verdadera la relación isotópica calculada según la tabla de composiciones isotópicas

naturales de los elementos^[17]. Sin embargo, en el caso del Gd, dado que iban a medirse varias relaciones isotópicas, lo más correcto es calcular el valor de la desviación por unidad de masa ($\epsilon_{lin}, \epsilon_{pot}, \epsilon_{exp}$) para cada uno de los isótopos medidos según el modelo matemático que mejor se ajuste de los explicados en el apartado 1.2.4.3. Posteriormente se calcula el valor promedio y se aplica para corregir el fraccionamiento isotópico del espectrómetro de masas.

En este caso se obtuvieron mejores resultados empleando el modelo exponencial (Ec.6). Los valores obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

<i>Relación isotópica</i>	<i>R_{experimental}</i>	<i>R_{natural}</i>	<i>Δm</i>	<i>ε_{exp}</i>
<i>155/160</i>	0,6874 (0,0037)	0,67704 (0,00006)	5	0,9970
<i>156/160</i>	0,9523 (0,0085)	0,93641 (0,00008)	4	0,9958
<i>157/160</i>	0,7142 (0,0049)	0,71592 (0,00004)	3	1,0008
<i>158/160</i>	1,1451 (0,0064)	1,13632 (0,00002)	2	0,9962
<i>Desviación por unidad de masa promedio = 0,9974 (0,0023)</i>				

Tabla 30. Corrección del fraccionamiento isotópico para la medida de relaciones isotópicas de Gd.

Como vemos, el valor de la desviación por unidad de masa promedio obtenido es muy próximo a la unidad, valor considerado como ideal. Esto indica que el espectrómetro presenta un efecto de discriminación de masas prácticamente despreciable.

4.2.2. Aplicación del procedimiento a otras REEs

A continuación se presentan los resultados obtenidos después de aplicar el procedimiento de análisis isotópico desarrollado para el gadolinio a otros elementos del grupo de las tierras raras (Eu, Ce y Er). En algunos casos fue necesario realizar algunas variaciones en las condiciones anteriormente establecidas para obtener mejores resultados en la medida. Dichas variaciones se comentarán en la sección correspondiente.

En cualquier caso, en todos estos análisis se utilizaron, al igual que para el Gd, patrones de composición isotópica natural de Eu, Ce y Er, respectivamente, de $1000 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, en medio cloruro. Además, se mantuvieron las condiciones instrumentales del equipo optimizadas en el apartado anterior a excepción, como es lógico, de los campos magnéticos de los isótopos de medida.

4.2.2.1. Análisis isotópico de Europio

En el análisis isotópico de europio fue necesario variar el patrón de calentamiento de los filamentos en el espectrómetro de masas, debido al menor potencial de ionización del europio con respecto del gadolinio^[291]. En lugar de calentar inicialmente el filamento de ionización a 3 A, se comenzó con 2 A y se realizaron incrementos sucesivos de 0,1 A cada minuto, en lugar de cada 2 minutos. Además, el tiempo total del análisis fue superior debido a que, para obtener una señal lo suficientemente estable e intensa para llevar a cabo la toma de datos, fue necesario que los filamentos alcanzasen mayores temperaturas:

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Observaciones</i>
0	La intensidad de corriente del filamento de ionización se pone a 2,0 A y la de los filamentos de evaporación se mantiene en 0 A. Se incrementa la intensidad del filamento de ionización en 0,1 A cada minuto.
10	La intensidad del fil. de ionización se sigue incrementando de igual manera. La intensidad de los fils. de evaporación se incrementa en 0,1 A cada 2 min. Se realiza la búsqueda de picos y el enfoque de la señal.
60	Comienza la toma de datos (4,4 A fil. ionización y 1,4 A fils. evaporación)

Tabla 31. Esquema del patrón de calentamiento desarrollado para el análisis de Eu por TIMS.

Los campos magnéticos de medida fueron 5820 G (para el ^{151}Eu) y 5860 G (para el ^{153}Eu), aproximadamente. En la Figura 45 se muestra el espectro obtenido durante la medida de la relación isotópica en uno de los análisis realizados.

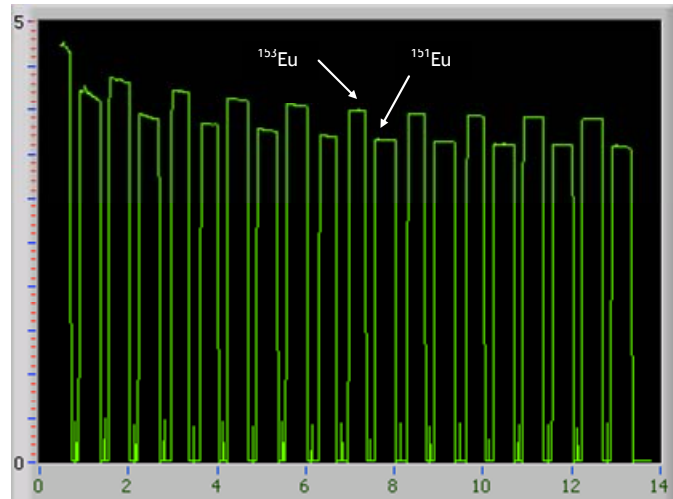


Figura 45. Espectro de masas obtenido en la medida de la relación isotópica de una disolución de Europio de composición isotópica natural.

Dado que en el caso del Eu sólo puede medirse una relación isotópica, el factor de discriminación se calculó según la Ec.3. Su incertidumbre se calculó teniendo en cuenta la incertidumbre de las abundancias isotópicas naturales (de Tipo B) y la incertidumbre del proceso de medida (de Tipo A) que puede expresarse como:

$$F = \frac{R_{\text{real}}}{R_{\text{exp}}^{\text{nat}}} \Rightarrow (u_F)^2 = \left(\frac{1}{R_{\text{exp}}^{\text{nat}}} \right)^2 (u_{R_{\text{real}}})^2 + \left(\frac{R_{\text{real}}}{(R_{\text{exp}}^{\text{nat}})^2} \right)^2 (u_{R_{\text{exp}}^{\text{nat}}})^2 \quad (\text{Ec.28})$$

El valor experimental obtenido para la relación $^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$ se muestra en la siguiente tabla, así como el valor de la relación isotópica verdadera o real, y el factor de discriminación calculado:

<i>Relación isotópica $^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$ natural = 0,91608 (0,00055)</i>	
<i>Relación isotópica $^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$ experimental</i>	
Medida 1 (u_1)	0,9275 (0,0031)
Medida 2 (u_2)	0,9265 (0,0033)
Medida 3 (u_3)	0,9289 (0,0042)
Medida 4 (u_4)	0,9285 (0,0042)
Promedio (u_{promedio})	0,9279 (0,0039)
<i>Factor de Discriminación Eu = 0,9873 (0,0041)</i>	

Tabla 32. Resultados obtenidos en el análisis isotópico de Eu por TIMS y cálculo del factor de discriminación.

4.2.2.2. Análisis isotópico de Cerio

Se optimizó el patrón de calentamiento para obtener señales más intensas y estables (Tabla 33). Los campos magnéticos de medida fueron 5610 G (para el ^{140}Ce) y 5650 G (para el ^{142}Ce), aproximadamente. En la Figura 46 se muestra el espectro obtenido durante la medida de la relación isotópica en uno de los análisis realizados.

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Observaciones</i>
0	La intensidad de corriente del filamento de ionización se pone a 2,0 A y la de los filamentos de evaporación se mantiene en 0 A.
	Se incrementa la intensidad del filamento de ionización en 0,25 A cada 2 min.
10	Se incrementan el filamento de ionización y los de evaporación en 0,1 A cada 2 min.
	Se realiza la búsqueda de picos (min. 16) y el enfoque de la señal (min. 38-40).
50	Comienza la toma de datos (4,1 A fil. ionización y 1,4 A fils. evaporación)

Tabla 33. Esquema del patrón de calentamiento desarrollado para el análisis de Ce por TIMS.

El valor experimental obtenido para la relación $^{142}\text{Ce}/^{140}\text{Ce}$ se muestra en la Tabla 34, así como el valor de la relación isotópica verdadera o real, y el factor de discriminación, calculado de la misma forma que para el caso del europio:

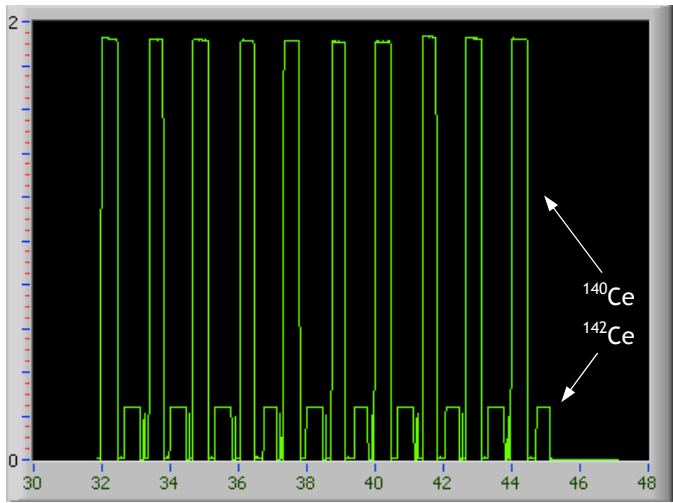


Figura 46. Espectro obtenido en la medida de una disolución de composición isotópica natural de Cerio.

<i>Relación isotópica ¹⁴²Ce/¹⁴⁰Ce natural = 0,12565 (0,00019)</i>	
<i>Relación isotópica ¹⁴²Ce/¹⁴⁰Ce experimental</i>	
Medida 1 (u ₁)	0,1264 (0,0006)
Medida 2 (u ₂)	0,1266 (0,0005)
Medida 3 (u ₃)	0,1269 (0,0011)
Medida 4 (u ₄)	0,1264 (0,0008)
Promedio (u _{promedio})	0,12657 (0,00077)
<i>Factor de Discriminación Ce = 0,9928 (0,0062)</i>	

Tabla 34. Resultados obtenidos en el análisis isotópico de Ce por TIMS y cálculo del factor de discriminación.

4.2.2.3. Análisis isotópico de Erblio

En el caso del erbio el patrón de calentamiento comenzó también con 2,0 A en el filamento de ionización y 0,0 A en los filamentos de evaporación. El filamento de ionización se incrementaba en 0,1 A cada minuto, hasta el minuto 10. A partir de ese momento tanto el filamento de ionización como los filamentos de evaporación se incrementaban en 0,1 A cada dos minutos. Alrededor del minuto 14 se puede realizar la

búsqueda de picos y posteriormente se lleva a cabo el enfoque de la señal. En torno al minuto 25 (3,4 A en el filamento de ionización y 0,4 A en los de evaporación) se realiza la toma de datos. Los campos magnéticos de medida fueron 6067 G (para el ^{164}Er) y 6122 G (para el ^{167}Er), aproximadamente.

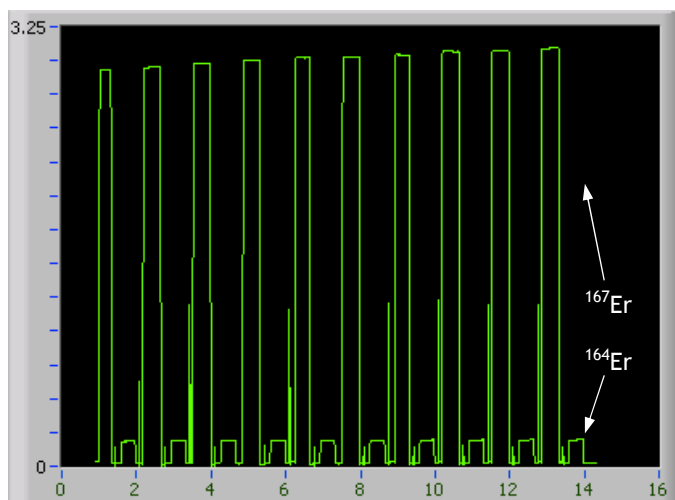


Figura 47. Espectro obtenido en la medida de una disolución de composición isotópica natural de Erblio.

Los resultados obtenidos tras la medida de un patrón de Er de composición isotópica natural se muestran en la siguiente tabla:

<i>Relación isotópica $^{164}\text{Er}/^{167}\text{Er}$ natural = 0,07001 (0,00013)</i>	
<i>Relación isotópica $^{164}\text{Er}/^{167}\text{Er}$ experimental</i>	
Medida 1 (u_1)	0,0736 (0,0017)
Medida 2 (u_2)	0,0721 (0,0002)
Medida 3 (u_3)	0,0710 (0,0009)
Medida 4 (u_4)	0,0716 (0,0004)
Promedio (u_{promedio})	0,0721 (0,0012)
<i>Factor de Discriminación Er = 0,9712 (0,0161)</i>	

Tabla 35. Resultados obtenidos en el análisis isotópico de Er por TIMS y cálculo del factor de discriminación.

4.3. PREPARACIÓN Y CALIBRACIÓN DE TRAZADORES ISOTÓPICOS

Existen numerosas casas comerciales que proporcionan una gran variedad de disoluciones de trazadores isotópicos con su correspondiente certificado de calibración. Sin embargo, estos productos son significativamente caros y por ello es habitual que los propios laboratorios preparen sus disoluciones de trazadores en función de sus necesidades a partir del elemento metálico o compuesto sólido enriquecido isotópicamente, reduciendo así sensiblemente los costes del análisis.

Así lo hace el Laboratorio de Espectrometría de Masas y Plasma-Masas de la División de Química del CIEMAT, el cual tiene una amplia experiencia en la preparación de trazadores isotópicos y en su posterior calibración mediante dilución isotópica inversa.

Para evitar confusiones, las disoluciones de trazador se han nombrado utilizando la siguiente nomenclatura: el símbolo del elemento precedido por la letra *s* (de “*spike*”) y seguido de una letra griega. Si la disolución de trazador fue obtenida directamente del elemento o compuesto enriquecido suministrado por el fabricante, se utilizó la letra α .

Las concentraciones aproximadas de las disoluciones de trazador α se calcularon teniendo en cuenta la masa del producto de partida y la de la disolución final obtenida, el grado de enriquecimiento indicado por el fabricante y suponiendo un 100 % de pureza del producto.

Dado que los trazadores α tenían una elevada concentración, estas disoluciones se utilizaron como disoluciones de partida a partir de las cuales, diluyendo por pesada, se prepararon otras menos concentradas, adecuadas a las necesidades en cada caso. Estas disoluciones se han nombrado con los sufijos β , γ , δ , etc... según procediesen de la primera, segunda, tercera, etc... dilución de los trazadores α , respectivamente.

A continuación se expone cómo se llevó a cabo la preparación de trazadores isotópicos de europio y de cerio, y el posterior cálculo de su concentración mediante el método de dilución isotópica inversa.

4.3.1. Preparación del trazador de ^{151}Eu

4.3.1.1. Preparación de la disolución de trazador

La disolución de trazador s-Eu- α fue preparada a partir del óxido de dicho elemento enriquecido isotópicamente en ^{151}Eu en aproximadamente un 99,24 %. Se añadieron a 97,39 mg del trazador 1 ml de agua y 1 ml de HNO_3 concentrado en un vaso de PTFE y se calentó suavemente bajo lámpara de infrarrojos hasta disolución total. La disolución resultante se trasvasó cuantitativamente a un frasco de PTFE previamente tarado. Posteriormente se lavó el vaso de PTFE dos veces con 1 ml de agua y 1 ml de HNO_3 , vertiéndose todos los lavados al frasco de PTFE. Finalmente se añadió agua hasta aproximadamente 25 ml de volumen final, y se pesó. La concentración de esta disolución de trazador se estimó en $3,68 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Las disoluciones de trazador s-Eu- β , s-Eu- γ y s-Eu- δ que se emplearán posteriormente se prepararon gravimétricamente a partir de las disoluciones s-Eu- α , s-Eu- β y s-Eu- γ , respectivamente, siendo sus concentraciones aproximadas las siguientes:

<i>Disolución de trazador</i>	<i>Concentración estimada</i>
<i>s-Eu-α</i>	$3,68 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1} \approx 24,4 \text{ }\mu\text{moles}\cdot\text{g}^{-1}$
<i>s-Eu-β</i>	$0,17 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1} \approx 1,16 \text{ }\mu\text{moles}\cdot\text{g}^{-1}$
<i>s-Eu-γ</i>	$1,76 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1} \approx 11,6 \text{ nmoles}\cdot\text{g}^{-1}$
<i>s-Eu-δ</i>	$0,034 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1} \approx 0,22 \text{ nmoles}\cdot\text{g}^{-1}$

Tabla 36. Concentraciones aproximadas de las disoluciones de trazador de Eu preparadas.

4.3.1.2. Medida de las relaciones isotópicas

A continuación y una vez cambiado el medio a Cl^- se llevó a cabo la medida de la relación isotópica de la disolución de trazador s-Eu- β , siguiendo el procedimiento descrito anteriormente para este elemento. En la Figura 48 se muestra el espectro obtenido durante la medida de la relación isotópica del trazador s-Eu- β en uno de los análisis realizados.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 37. Se realizaron cuatro réplicas del análisis, midiendo la relación isotópica $^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}$ y obteniendo diez valores para cada medida.

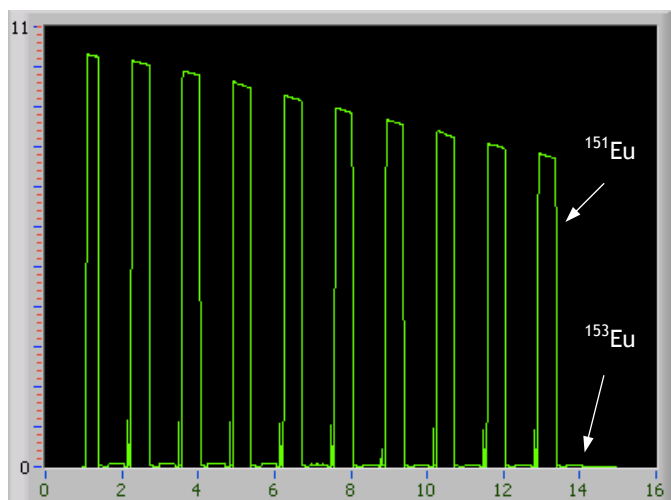


Figura 48. Espectro de masas obtenido en la medida de la relación isotópica de la disolución de trazador $s\text{-Eu-}\beta$.

	Relación isotópica $^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}$
Medida 1 (u_1)	0,007826 (0,000017)
Medida 2 (u_2)	0,007831 (0,000020)
Medida 3 (u_3)	0,007778 (0,000045)
Medida 4 (u_4)	0,007686 (0,000020)
<hr/>	
Relación isotópica $^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}$ trazador $s\text{-Eu-}\beta$	$= 0,007780 (0,000079)$

Tabla 37. Resultados de la medida de la relación isotópica $^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}$ por TIMS para la disolución de trazador preparada.

4.3.1.3. Cálculo de la concentración mediante ID-inversa

En primer lugar se prepararon tres mezclas independientes trazador - disolución natural (*Mezcla' Eu-1*, *Mezcla' Eu-2* y *Mezcla' Eu-3*). Dado que la abundancia isotópica del Eu en la naturaleza es aproximadamente de un 50 % para cada isótopo (es decir, una

relación prácticamente igual a 1), se calcularon las cantidades que era necesario añadir de ambas disoluciones de tal manera que la relación isotópica de la mezcla resultante fuese 1:4. Para ello se mezclaron aproximadamente 0,20 g de la disolución natural de Eu de 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ y 2 g de la disolución de trazador s-Eu- β anteriormente preparada, y se sometió a las mezclas a agitación para alcanzar el equilibrio isotópico.

Posteriormente se cambió el medio a cloruro, evaporando las mezclas a sequedad y redisolviendo en HCl concentrado. Se repitió el proceso, pero disolviendo finalmente el residuo en 500 μl de agua.

Se depositaron 10 μl de las disoluciones resultantes en cada filamento lateral y se llevó a cabo la medida de la relación isotópica $^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}$. Se midieron tres réplicas de cada una de las mezclas, obteniendo 10 medidas para cada una de ellas. En la Figura 49 se muestra el espectro de una de las mezclas. Los resultados obtenidos una vez corregidos con el valor del factor de discriminación instrumental se muestran en la Tabla 38.

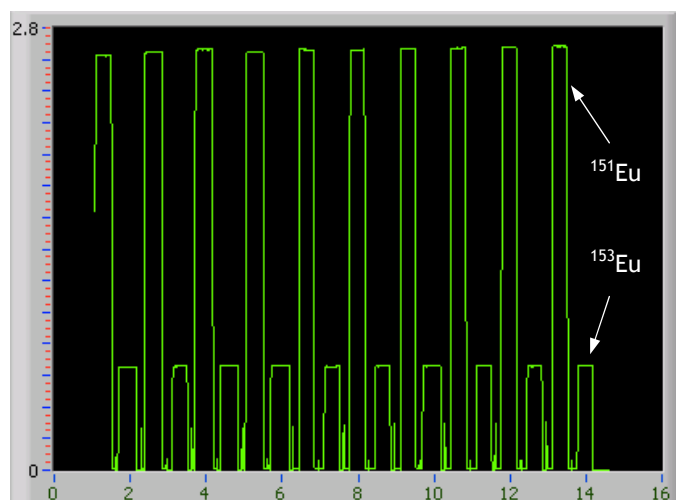


Figura 49. Espectro de masas obtenido en la medida de la relación isotópica $^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}$ de una de las mezclas trazador - disolución natural realizadas.

Teniendo en cuenta la ecuación de la dilución isotópica inversa (Ec.12) se calculó el valor de la concentración de la disolución de trazador. Su incertidumbre se calculó según el método de Kragten^[241], tal y como se comentó anteriormente en la sección 1.4.3.

	Mezcla' Eu-1	Mezcla' Eu-2	Mezcla' Eu-3
Medida 1 (u_1)	0,2445 (0,0031)	0,2491 (0,0016)	0,2410 (0,0012)
Medida 2 (u_2)	0,2433 (0,0063)	0,2487 (0,0010)	0,2420 (0,0011)
Medida 3 (u_3)	0,2453 (0,0084)	0,2472 (0,0021)	0,2478 (0,0008)
Promedio ($u_{promedio}$)	0,2450 (0,0048)	0,2483 (0,0019)	0,2436 (0,0039)

 Tabla 38. Relaciones isotópicas $^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}$ obtenidas para las mezclas trazador - disolución natural.

Los valores incluidos en el cálculo de la concentración de trazador, junto con sus incertidumbres asociadas, son los que aparecen en la siguiente tabla:

Magnitud	Valor	Incertidumbre	Tipo
c_n ($\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	1,000	0,003	B
P_{at}^{Eu} ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	151,964	0,001	B
ρ ($\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	1025,7	3,2	B
Ab_N^{153}	0,52190	0,00021	B
w_n (g)	0,20097 / 0,20382 / 0,20209	0,00003	A
R_N	0,91608	0,00055	B
R_M'	0,2450 / 0,2483 / 0,2436	0,0048 / 0,0019 / 0,0039	A
w_t (g)	2,00375 / 1,98500 / 1,96515	0,00003	A
R_t	0,007780	0,000079	A

Tabla 39. Valores e incertidumbres asociadas de las magnitudes que han de tenerse en cuenta para el cálculo de la concentración del trazador de Eu mediante dilución isotópica inversa.

Los valores obtenidos de la concentración del trazador una vez aplicada la ecuación de la ID-inversa se muestran a continuación:

	Mezcla' Eu-1	Mezcla' Eu-2	Mezcla' Eu-3
Conc. ^{151}Eu ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	1,098 (0,029)	1,104 (0,013)	1,134 (0,024)
Concentración trazador s-Eu- β = 1,112 (0,040) $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ = 169,0 (6,1) $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$			

 Tabla 40. Valores obtenidos de la concentración del trazador de s-Eu- β tras aplicar la ecuación de la ID-inversa.

A partir de la concentración de la disolución de trazador s-Eu- β se calculó tanto la concentración de la disolución s-Eu- α de partida, como la de las restantes disoluciones de trazador preparadas, obteniendo los siguientes valores:

<i>Disolución de trazador</i>	<i>Concentración calculada</i>
<i>s-Eu-α</i>	23,45 (0,84) $\mu\text{moles}\cdot\text{g}^{-1}$
<i>s-Eu-β</i>	1,112 (0,040) $\mu\text{moles}\cdot\text{g}^{-1}$
<i>s-Eu-γ</i>	11,19 (0,40) $\text{nmoles}\cdot\text{g}^{-1}$
<i>s-Eu-δ</i>	0,2154 (0,0077) $\text{nmoles}\cdot\text{g}^{-1}$

Tabla 41. Concentraciones calculadas de las disoluciones de trazador de Eu preparadas.

4.3.2. Preparación del trazador de ^{142}Ce

4.3.2.1. Preparación de la disolución de trazador

La disolución de trazador s-Ce- α fue preparada a partir del óxido de dicho elemento enriquecido isotópicamente en ^{142}Ce en aproximadamente un 93,88 %. Se añadieron en un vaso de PTFE 1 ml de agua y 2 ml de HNO_3 concentrado a 21,55 mg del trazador y se calentó suavemente bajo lámpara de infrarrojos. Dado que aún persistía parte sin disolver, se añadió H_2SO_4 concentrado en fracciones de 1 ml, calentando para reducir el volumen, hasta su disolución total. Posteriormente se trasvasó cuantitativamente a un frasco de PTFE previamente tarado la disolución resultante. Se lavó el vaso de PTFE dos veces con 1 ml de agua y 1 ml de HNO_3 , vertiéndose todos los lavados al frasco de PTFE. Para finalizar, se añadió agua hasta aproximadamente 25 ml de volumen final, y se pesó. La concentración de esta disolución de trazador se estimó en $0,57 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, equivalente a $4 \text{ }\mu\text{moles}\cdot\text{g}^{-1}$, aproximadamente.

La disolución de trazador s-Ce- β se preparó gravimétricamente por dilución a partir de la disolución anterior s-Ce- α , aplicando un factor de dilución de 20, siendo su concentración estimada $27,0 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ($0,19 \text{ }\mu\text{moles}\cdot\text{g}^{-1}$).

4.3.2.2. Medida de las relaciones isotópicas

Dado que para lograr la disolución del óxido de Ce tuvo que añadirse H_2SO_4 , fue necesario modificar el procedimiento de carga de la muestra en el filamento debido a que las condiciones previamente establecidas no eran suficientes para evaporar totalmente dicho ácido. Esta alteración en las condiciones de carga supone una incertidumbre añadida al proceso. Sin embargo, no existe manera de evaluarla dado que los procesos que tienen lugar en esta etapa son desconocidos y, por lo tanto, no cuantificables, y lo único que puede hacerse es asumir dicha incertidumbre aunque en la práctica sólo pueda tenerse en cuenta la debida al factor de discriminación instrumental.

Se tomó 1 ml de la disolución s-Ce- β y se llevó a sequedad. Se continuó el calentamiento hasta desaparición de humos blancos, y se disolvió el residuo en 1 ml de HCl concentrado. Se llevó a sequedad y se disolvió finalmente en $500 \text{ }\mu\text{l}$ de H_2O .

Posteriormente se depositaron 5 μl en cada filamento lateral y se mantuvo bajo lámpara de IR y una corriente de 0,50 A durante 45 minutos.

A continuación se llevó a cabo la medida de la relación isotópica. Debido a la persistencia de H_2SO_4 en la muestra la señal que detectaba el espectrómetro no era la debida al Ce elemental, sino a los óxidos de Ce. Por lo tanto, la relación isotópica que se midió fue la correspondiente a los isótopos $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$ y $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$. Dado que la temperatura de calentamiento dentro del espectrómetro era prácticamente la misma que cuando se analizó la relación isotópica del Ce elemental, puede considerarse que el factor de discriminación calculado anteriormente con la disolución natural es prácticamente el mismo, por lo cual no es necesario llevar a cabo ninguna corrección adicional. Además, la posible interferencia de la especie $^{140}\text{Ce}^{18}\text{O}$ sobre la señal de la especie $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$ es totalmente despreciable, teniendo en cuenta la relación isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ y la relación isotópica del trazador, empobrecido en ^{140}Ce .

En la siguiente figura se muestra el espectro de uno los análisis realizados. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 42. Se realizaron cuatro réplicas del análisis, obteniendo diez valores para cada medida.

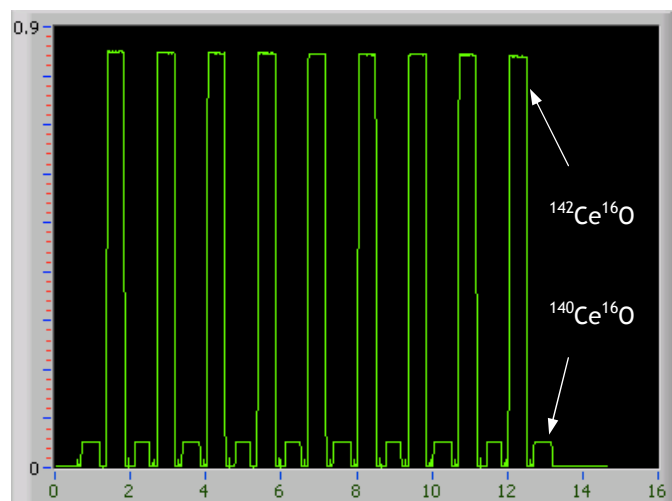


Figura 50. Espectro de masas obtenido en la medida de la relación isotópica de la disolución de trazador s-Ce- β .

	Relación isotópica $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}/^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$
Medida 1 (u_1)	0,06416 (0,00042)
Medida 2 (u_2)	0,06609 (0,00032)
Medida 3 (u_3)	0,06561 (0,00078)
Medida 4 (u_4)	0,06476 (0,00089)
<hr/>	
Relación isotópica $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}/^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$ trazador s-Ce- β = 0,0648 (0,0014)	

Tabla 42. Resultados de la medida de la relación isotópica $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}/^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$ por TIMS para la disolución de trazador preparada.

4.3.2.3. Cálculo de la concentración mediante ID-inversa

Se prepararon tres mezclas independientes trazador - disolución natural (*Mezcla' Ce-1*, *Mezcla' Ce-2* y *Mezcla' Ce-3*), calculando las proporciones que debía añadirse de ambas disoluciones para que la relación isotópica resultante fuese aproximadamente 1:1. Para ello se mezclaron aproximadamente 0,50 g de la disolución natural de Ce de 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ y 16 g de la disolución de trazador s-Ce- β anteriormente preparada.

A continuación se le sometió al mismo tratamiento que a la disolución de trazador s-Ce- β , y se procedió a su carga en la superficie de los filamentos laterales. Se depositaron 5 μl de la disolución y se mantuvo a 0,50 V durante 45 minutos. Posteriormente se aumentó la intensidad a 1,10 V y se mantuvo hasta desaparición de humos blancos.

Se depositaron 5 μl de las disoluciones resultantes en cada filamento lateral y se procedió a llevar a cabo la medida de la relación isotópica $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}/^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$ (Figura 51).

En esta ocasión no se puede considerar despreciable la interferencia de la especie $^{140}\text{Ce}^{18}\text{O}$ sobre la señal de la especie $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$, debido a que la intensidad de los picos ^{140}Ce y ^{142}Ce es muy similar. Por este motivo se llevó a cabo una corrección de la señal de la especie $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$ con la contribución del ^{18}O , para obtener la relación isotópica “real” (R_{real}) según la Ec.29:

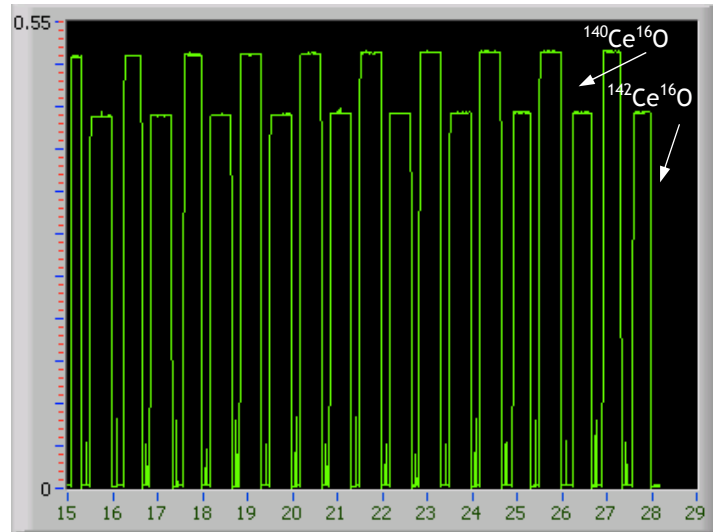


Figura 51. Espectro de masas obtenido en la medida de la relación isotópica $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}/^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$ de una de las mezclas trazador - disolución natural realizadas.

$$\begin{aligned}
 R_{\text{medida}} &= \frac{158}{156} = \frac{(^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}) + (^{140}\text{Ce}^{18}\text{O})}{(^{140}\text{Ce}^{16}\text{O})} = \frac{(^{142}\text{Ce}^{16}\text{O})}{(^{140}\text{Ce}^{16}\text{O})} + \frac{(^{140}\text{Ce}^{18}\text{O})}{(^{140}\text{Ce}^{16}\text{O})} = \\
 &= R_{\text{real}} + \frac{(^{140}\text{Ce}^{18}\text{O})}{(^{140}\text{Ce}^{16}\text{O})} = R_{\text{real}} + \frac{(^{140}\text{Ce}^{16}\text{O})(Ab_{^{18}\text{O}} / Ab_{^{16}\text{O}})}{(^{140}\text{Ce}^{16}\text{O})} = R_{\text{real}} + \left(\frac{Ab_{^{18}\text{O}}}{Ab_{^{16}\text{O}}} \right) \quad (\text{Ec. 29})
 \end{aligned}$$

donde R_{medida} es la relación isotópica obtenida en el espectrómetro de masas, y el cociente $Ab_{^{18}\text{O}} / Ab_{^{16}\text{O}}$ la relación isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ calculada según las tablas de la IUPAC^[17]. Por lo tanto, la relación isotópica R_{real} será igual a:

$$R_{\text{real}} = R_{\text{medida}} - \left(\frac{Ab_{^{18}\text{O}}}{Ab_{^{16}\text{O}}} \right) \quad (\text{Ec. 30})$$

Los resultados obtenidos, una vez corregidos por el factor de discriminación y por la relación isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($0,00205 \pm 0,00014$), se muestran en la siguiente tabla:

	Mezcla' Ce-1	Mezcla' Ce-2	Mezcla' Ce-3
Medida 1 (u_1)	0,8486 (0,0029)	0,8478 (0,0062)	0,8617 (0,0041)
Medida 2 (u_2)	0,8470 (0,0081)	0,8587 (0,0047)	0,8594 (0,0051)
Medida 3 (u_3)	0,8477 (0,0025)	0,8496 (0,0027)	0,8597 (0,0025)
Promedio ($u_{promedio}$)	0,8478 (0,0046)	0,8520 (0,0074)	0,8603 (0,0041)

Tabla 43. Relaciones isotópicas $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}/^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$ obtenidas para las mezclas trazador - disolución natural.

Posteriormente y, análogamente al caso del Eu, se calculó el valor de la concentración de la disolución de trazador de Ce teniendo en cuenta la ecuación de la dilución isotópica inversa y su incertidumbre se estimó según el método de Kragten (Tablas 44 y 45).

Magnitud	Valor	Incertidumbre	Tipo
c_n ($\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	1,000	0,003	B
P_{at}^{Ce} ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	140,116	0,001	B
ρ ($\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	1025,7	3,2	B
Ab_N^{140}	0,88449	0,00017	B
w_n (g)	0,50743 / 0,50834 / 0,50208	0,00003	A
R_N	0,12565	0,00019	B
R_M'	0,8478 / 0,8520 / 0,8603	0,0046 / 0,0074 / 0,0041	A
w_t (g)	15,92654 / 15,94933 / 15,94170	0,00003	A
R_t	0,0648	0,0014	A

Tabla 44. Valores e incertidumbres asociadas de las magnitudes que han de tenerse en cuenta para el cálculo de la concentración del trazador de Ce mediante dilución isotópica inversa.

	Mezcla' Ce-1	Mezcla' Ce-2	Mezcla' Ce-3
Conc. ^{142}Ce ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	0,1498 (0,0012)	0,1508 (0,0018)	0,1508 (0,0011)
Concentración trazador s-Ce- β = 0,1505 (0,0024) $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ = 21,20 (0,45) $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$			

Tabla 45. Valores obtenidos de la concentración del trazador de s-Ce- β tras aplicar la ecuación de la ID-inversa.

A partir del valor obtenido para la concentración de la disolución de trazador s-Ce- β se calculó la concentración de la disolución de partida s-Ce- α , obteniendo un valor de 3,162 (0,050) $\mu\text{moles}\cdot\text{g}^{-1}$ = 0,4445 (0,0095) $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

4.4. APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE DILUCIÓN ISOTÓPICA A LA URANINITA DE OKLO

En este apartado se desarrolla la aplicación de la técnica de Dilución Isotópica para determinar la concentración de europio en la uraninita del reactor nuclear natural de Bangombé.

Una vez llevado a cabo en apartados anteriores la determinación de la relación isotópica y concentración del trazador, así como el cálculo del factor de discriminación instrumental (estudio del trazador), a continuación ha de realizarse el estudio de la muestra y el estudio de la mezcla.

El *estudio de la muestra* comprende la estimación de la concentración de europio en la muestra y la medida de su relación isotópica. En este caso, la concentración de Eu en la uraninita es conocida, ya fue determinada previamente en el apartado 3.2.5, por lo cual la aplicación de la técnica de dilución isotópica nos servirá para validar el resultado analítico anteriormente obtenido y, por lo tanto, la metodología empleada.

Con respecto a la relación isotópica, en el caso de la uraninita de Oklo no podía presuponerse que su valor corresponde con la relación isotópica natural, por lo que fue necesario determinarla previamente.

Una vez conocidos todos los parámetros anteriores, se calculó las proporciones mezcla-trazador, se preparó la mezcla y se midió su relación isotópica (*estudio de la mezcla*). La concentración de Eu se calculó posteriormente según la ecuación de la dilución isotópica y su incertidumbre se estimó mediante el método de Kragten.

Todas las medidas isotópicas fueron llevadas a cabo mediante TIMS, por lo cual tanto la muestra como las mezclas tuvieron que ser sometidas a un exhaustivo procedimiento de purificación tras el cual fue obtenida la fracción correspondiente al Eu, libre de interferencias.

4.4.1. Caracterización isotópica de la muestra

4.4.1.1. Tratamiento de la muestra

Para llevar a cabo la purificación de la muestra se llevó a cabo un procedimiento de separación en dos etapas, combinando la cromatografía de intercambio iónico (Etapa 1) y la cromatografía de extracción (Etapa 2) .

En primer lugar, se sometió a la muestra al procedimiento de separación mediante cromatografía de intercambio catiónico desarrollado en la sección 3.2.2, obteniendo una fracción conjunta de Ba y REEs.

Posteriormente se llevó a cabo la purificación de dicha fracción mediante cromatografía de extracción. Para ello se preparó una columna con 4 ml de resina Ln Eichrom sobre un soporte de polipropileno y se estudiaron las fracciones obtenidas tras la adición de distintas concentraciones de ácido clorhídrico. Se observó que las REEs son eluidas en orden creciente de su número atómico al añadir concentraciones también crecientes de HCl. Concretamente para el caso del Eu era necesaria una concentración de HCl de 0,50 M.

Dado que este procedimiento sólo iba a ser utilizado para llevar a cabo análisis mediante dilución isotópica, no era necesario que la separación de este elemento fuese cuantitativa. Es por ello que no se llevó a cabo una validación del método mediante materiales de referencia.

Un esquema detallado de ambos procesos de separación se muestra en la siguiente figura:

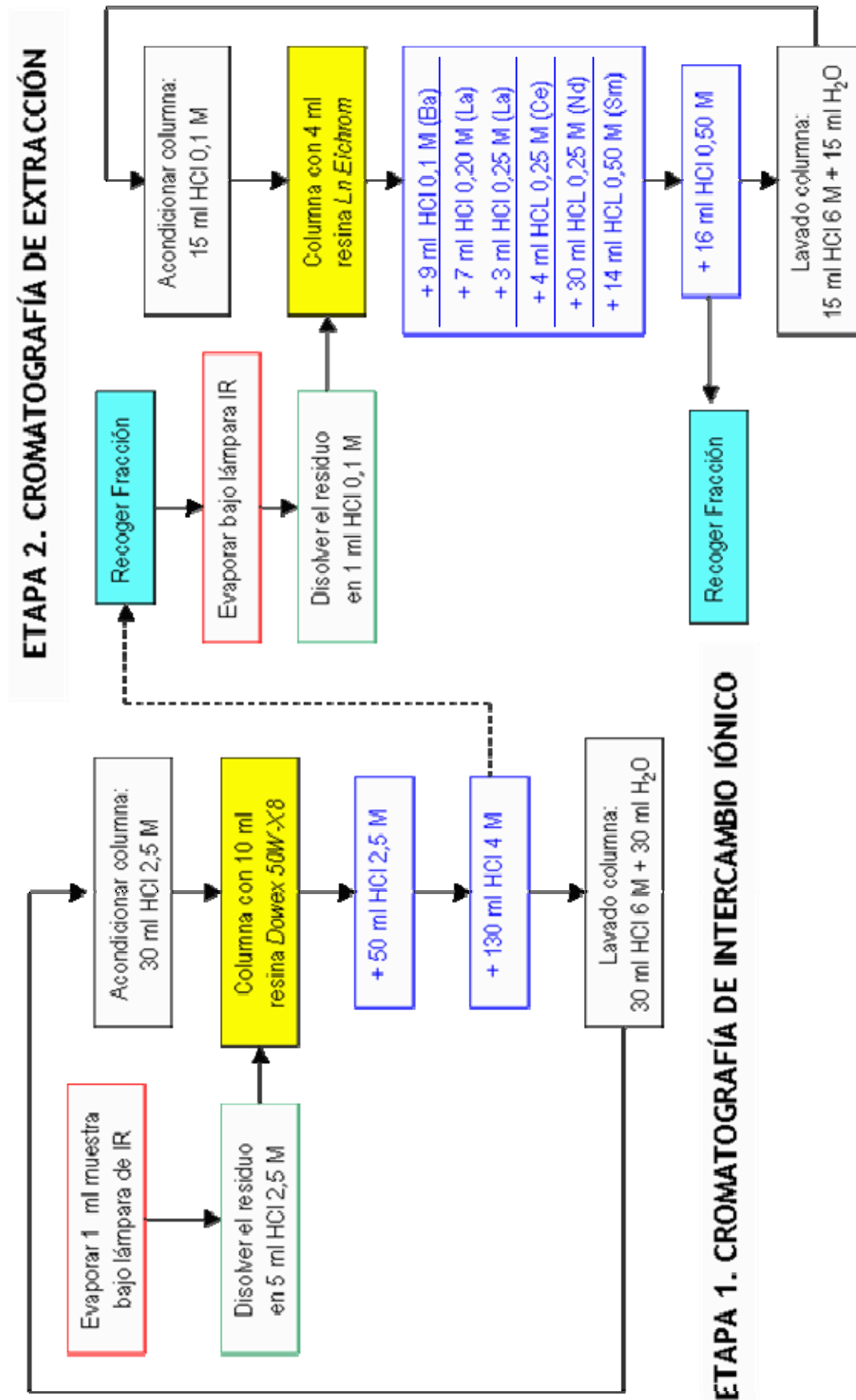


Figura 52. Esquema del procedimiento de separación de Europio en dos etapas.

4.4.1.2. Análisis isotópico de la muestra

La fracción de Eu obtenida se evaporó a sequedad bajo lámpara de infrarrojos y se disolvió en 500 µl de H₂O. A continuación se cargaron 10 µl de dicha disolución en cada filamento lateral de renio, según el procedimiento de carga descrito en el apartado 4.2.1.1.

Posteriormente se llevó a cabo su análisis mediante TIMS, utilizando el patrón de calentamiento desarrollado. Se realizaron tres medidas obteniendo diez valores de la relación isotópica para cada una. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla siguiente:

<i>Relación isotópica $^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$ natural = 0,91608 (0,00055)</i>	
<i>Relación isotópica $^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$ muestra uraninita</i>	
Medida 1 (u_1)	0,8310 (0,0086)
Medida 2 (u_2)	0,8356 (0,0063)
Medida 3 (u_3)	0,8273 (0,0049)
<i>Promedio (u_{media})</i>	<i>0,8313 (0,0079)</i>

Tabla 46. Resultados obtenidos tras la medida de la relación isotópica de la muestra de uraninita de Bangombé.

Como era de esperar, la composición isotópica de la muestra procedente del término fuente del reactor nuclear natural de Bangombé está alterada debido a las reacciones de fisión que tuvieron lugar en el emplazamiento hace 2.000 millones de años. Los valores de las abundancias isotópicas para el europio en dicha muestra son de 0,5461 para el ^{151}Eu y 0,4539 para el ^{153}Eu , siendo sus valores habituales en la naturaleza 0,4781 y 0,5219, respectivamente.

4.4.2. Dilución isotópica de Europio

Para llevar a cabo el análisis de Eu mediante dilución isotópica se utilizó la disolución de trazador s-Eu- δ , dado que la concentración de la disolución de s-Eu- β era muy elevada frente a la cantidad de Eu presente en la muestra de uraninita. Además, el volumen de muestra era un aspecto limitante a la hora de preparar las mezclas para el análisis, dado que no se disponía de un gran volumen de muestra y quería conservarse para futuros ensayos. La concentración de dicha disolución de trazador s-Eu- δ se calculó previamente en el apartado 4.3.1.3 (Tabla 41).

4.4.2.1. Preparación de las mezclas

Teniendo en cuenta los valores de la concentración de europio en la disolución de trazador s-Eu- δ y en la muestra de uraninita, se calcularon las proporciones de muestra y trazador que debían mezclarse para que la relación isotópica resultante fuese de 1:4. Se efectuaron tres mezclas independientes (*Mezcla Eu-1*, *Mezcla Eu-2* y *Mezcla Eu-3*). Para ello se añadieron 1 g de muestra y 4 g de trazador s-Eu- δ , por pesada.

Una vez homogeneizadas mediante agitación y alcanzado el equilibrio isotópico, se sometió a las tres mezclas al procedimiento de separación en dos etapas descrito en la Figura 51.

Posteriormente se llevaron a sequedad las fracciones obtenidas y se disolvieron en 500 μ l de agua. A continuación se depositaron las muestras en los filamentos y se realizó la medida de la relación isotópica por TIMS.

4.4.2.2. Análisis isotópico de las mezclas

Se llevaron a cabo tres medidas para cada mezcla, obteniendo diez valores para cada una de ellas. La siguiente figura muestra el espectro obtenido tras la medida de la relación isotópica $^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$ de una de las mezclas preparadas. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 47.

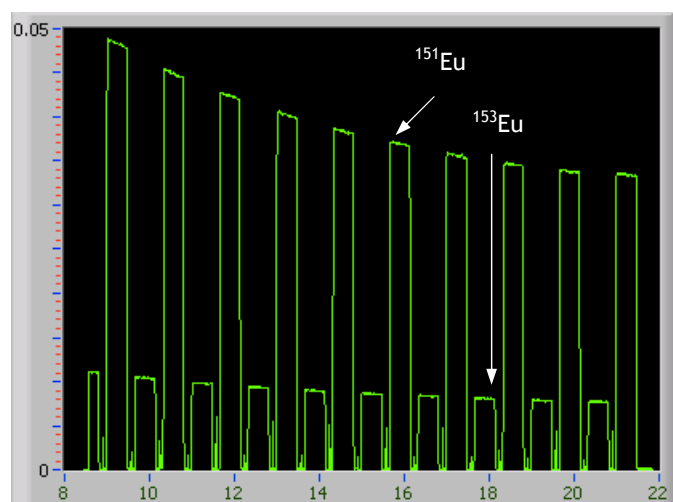


Figura 53. Espectro de masas obtenido en la medida de la relación isotópica $^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$ de una de las mezclas muestra - trazador s-Eu- δ realizadas.

	Mezcla Eu-1	Mezcla Eu-2	Mezcla Eu-3
Medida 1 (u_1)	4,420 (0,058)	4,544 (0,077)	4,588 (0,063)
Medida 2 (u_2)	4,522 (0,020)	4,520 (0,064)	4,512 (0,074)
Medida 3 (u_3)	4,484 (0,026)	4,597 (0,055)	4,603 (0,063)
Promedio (u_{promedio})	4,475 (0,065)	4,554 (0,077)	4,568 (0,082)

Tabla 47. Relaciones isotópicas $^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$ obtenidas para las mezclas muestra - trazador.

4.4.2.3. Cálculo de la concentración

Teniendo en cuenta la ecuación de la dilución isotópica (Ec.10) se calculó el valor de la concentración de europio en la muestra de uraninita de Bangombé. Al igual que en la dilución isotópica inversa, su incertidumbre se calculó según el método de Kragten^[241]. Los valores necesarios para realizar dicho cálculo así como los valores finalmente obtenidos se muestran en las Tablas 48 y 49, respectivamente.

<i>Magnitud</i>	<i>Valor</i>	<i>Incertidumbre</i>	<i>Tipo</i>
c_t (nmoles·g ⁻¹)	0,2154	0,0077	B
w_t (g)	4,11764 / 4,12635 / 4,12736	0,00010	A
w_m (g)	1,07901 / 1,07049 / 1,08269	0,00010	A
Ab_N^{151}	0,4539	0,0006	B
Ab_N^{153}	0,5461	0,0006	B
R_T	0,007780	0,000079	B
R_M	4,475 / 4,554 / 4,568	0,065 / 0,077 / 0,082	A
F	0,9873	0,0041	A + B

Tabla 48. Valores e incertidumbres asociadas de las magnitudes que han de tenerse en cuenta para el cálculo de la concentración de Eu en la muestra de uraninita mediante dilución isotópica.

	<i>Mezcla Eu-1</i>	<i>Mezcla Eu-2</i>	<i>Mezcla Eu-3</i>
<i>Conc. Eu (nmol·g⁻¹)</i>	0,405 (0,016)	0,400 (0,017)	0,394 (0,017)
<i>Concentración Eu promedio = 0,400 (0,018) nmol·g⁻¹</i>			
<i>Concentración Eu en uraninita = 105,1 (4,7) nmol·g⁻¹ = 15,98 (0,71) µg·g⁻¹</i>			

Tabla 49. Valores obtenidos de la concentración de Eu en la muestra del reactor nuclear natural de Bangombé tras aplicar el método de dilución isotópica.

Los resultados obtenidos para la concentración de Eu en las tres mezclas muestra-trazador independientes son comparables, tanto en su valor como en las incertidumbres asociadas a los mismos.

El resultado obtenido mediante la aplicación de la técnica de dilución isotópica ($15,98 \pm 0,71 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) confirma el previamente determinado en la sección 3.2.5. ($13,76 \pm 2,45 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), obtenido mediante ICP-MS tras la separación cromatográfica previa en dos etapas. La mayor incertidumbre del resultado correspondiente a esta última es debida, entre otros factores, a la incertidumbre asociada a la propia medida, que es superior para el ICP-MS en comparación con el TIMS.

El resultado obtenido indica además la buena recuperación del analito una vez llevado a cabo el procedimiento de separación cromatográfica en dos etapas.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Las principales conclusiones obtenidas del trabajo experimental expuesto en esta Memoria son las siguientes:

- ❖ Se han desarrollado y evaluado distintas metodologías analíticas para llevar a cabo la determinación de elementos pertenecientes al grupo de las tierras raras mediante las principales técnicas de Espectrometría de Masas: ICP-MS y TIMS.
- ❖ Dichas metodologías analíticas se han aplicado satisfactoriamente al análisis elemental e isotópico de REEs en distintas muestras de interés, ligadas a procesos contaminantes procedentes fundamentalmente de la minería de U, pero aplicables a otros procesos industriales.
- ❖ Asimismo se ha llevado a cabo un estudio de la distribución de REEs en suelos de cultivo mediante la aplicación de un procedimiento de extracción secuencial y posterior análisis estadístico de los resultados obtenidos mediante técnicas de análisis multivariante.
- ❖ Se ha desarrollado un programa informático de control y adquisición de datos en LabVIEW para llevar a cabo la medida de relaciones isotópicas por TIMS.
- ❖ Se han estudiado procesos relacionados con la retención y migración de productos de fisión o productos de activación en residuos radiactivos, al ser las REEs homólogas o análogas a estos productos.

Además de estas conclusiones generales es importante reseñar las conclusiones particulares correspondientes a cada apartado de la Memoria; las cuales se indican a continuación.

5.1. CONCLUSIONES DEL ESTUDIO DE REEs EN AGUAS SUBTERRÁNEAS

- ❖ Se ha desarrollado un método de separación mediante cromatografía de extracción que permite, de una manera sencilla y en una única etapa cromatográfica, separar los elementos pertenecientes al grupo de las tierras raras del resto de constituyentes de la matriz, obteniendo un factor de preconcentración de 100.
- ❖ Se ha comprobado que el uso de las columnas cromatográficas Ln Resin (*Eichrom*) permite un tratamiento directo de muestras de agua con altos contenidos en metales de transición, tales como hierro, manganeso, etc..., los cuales podrían interferir en la separación y/o posterior determinación de REEs, sobretodo a los niveles de concentración tan bajos en los que estos elementos suelen estar presentes. Las fuertes condiciones ácidas ($\text{pH} = 2$) en las que se llevó a cabo el procedimiento de carga de la muestra y la posterior elución de las REEs evitan la precipitación de estos elementos interferentes durante el proceso.
- ❖ Los resultados obtenidos tras la aplicación del método propuesto a dos materiales de referencia certificados indican una buena exactitud y reproducibilidad, y se obtuvieron unos límites de cuantificación de unos pocos nanogramos por litro.
- ❖ Una vez validado el método, fue aplicado a una serie de muestras de aguas graníticas subterráneas del entorno de una antigua mina de uranio (Mina Ratones, Cáceres). Su estudio ha permitido obtener perfiles de REEs a diferentes profundidades y en varios sondeos, así como información muy útil acerca del comportamiento de estos elementos en emplazamientos graníticos. Dicha información permitirá, a su vez, obtener un mayor conocimiento de las interacciones agua-roca en dichos entornos geológicos.

5.2. CONCLUSIONES DEL ESTUDIO DE REEs EN MATERIALES GEOLÓGICOS

- ❖ Se ha desarrollado un método de separación en dos etapas enfocado al análisis de tierras raras en materiales geológicos.
- ❖ En una primera etapa, los principales elementos de la matriz son eliminados mediante cromatografía de intercambio iónico, utilizando la resina catiónica DOWEX 50W-X8. Se han establecido minuciosamente las condiciones de separación, estudiando el efecto de la concentración del eluyente (ácido clorhídrico) y de la cantidad de resina a utilizar, para obtener un óptimo resultado. Al finalizar esta etapa, se obtiene una fracción conjunta de Ba y REEs.
- ❖ Se ha comprobado, a su vez, mediante diversas técnicas de modelización, que este tipo de resinas no es útil para llevar a cabo la separación del Ba de los elementos del grupo de las tierras raras, y, por tanto, es preciso llevar a cabo una separación posterior mediante otra técnica cromatográfica.
- ❖ Se ha vuelto a demostrar la idoneidad de la cromatografía de extracción como técnica a emplear para obtener fracciones de tierras raras libres de elementos interferentes, en este caso, bario. Se han establecido las condiciones óptimas de separación mediante las cuales es posible retener cuantitativamente las REEs en la resina, y posteriormente llevar a cabo la elución de estos elementos en dos fracciones, una de REEs ligeras y otra de REEs pesadas.
- ❖ La validación del método desarrollado se ha realizado mediante el empleo de un material de referencia certificado (*SY-3 Syenite Rock*). Los buenos resultados obtenidos, recuperaciones superiores al 80 % para la gran mayoría de los elementos estudiados, y desviaciones estándar relativas inferiores al 6 %, avalan la utilización de dicha metodología para el análisis de tierras raras en matrices geológicas.

- ❖ Una vez validado el método, ha sido aplicado a muestras del reactor nuclear natural de Bangombé, procedentes tanto del término fuente (uraninita) como de un sondeo próximo (BAX-9) y de un sondeo más alejado (BAX-13) de la zona del reactor. Los resultados obtenidos han puesto de manifiesto la presencia de REEs fisiogénicas, fundamentalmente MREEs, en el término fuente.
- ❖ Asimismo se ha comprobado que el entorno geológico de la zona del reactor ha actuado eficazmente de barrera, dado que no se han encontrado cantidades apreciables de REEs fisiogénicas en las rocas próximas al término fuente.

5.3. CONCLUSIONES DEL ESTUDIO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS TRAS LA REALIZACIÓN DE UN PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL

- ❖ Con el objeto de llevar a cabo un estudio acerca del fraccionamiento y distribución de los elementos pertenecientes al grupo de las tierras raras se ha aplicado un procedimiento de extracción secuencial, desarrollado previamente en el CIEMAT, a unos suelos de cultivo procedentes de la provincia de Córdoba.
- ❖ Los pobres contenidos de REEs encontrados en las fracciones soluble en agua e intercambiable (Etapas 1 y 2, respectivamente) ponen de manifiesto que estos elementos no se encuentran fácilmente disponibles en los suelos seleccionados y bajo las condiciones experimentales establecidas.
- ❖ La mayor parte de las tierras raras son extraídas en las siguientes etapas del SEP: en la fracción soluble en HCl 6 M (Etapa 5) del orden de un 30 - 40 %, en la fracción de carbonatos (Etapa 3) en torno a un 15 - 25 % y en la fracción fácilmente reducible (Etapa 4) un 5 - 10 %. Como era de esperar, en el residuo final es donde se concentra una mayor proporción de REEs (entre un 30 y un 50 % del total).
- ❖ La técnica de análisis multivariante empleada (análisis cluster) nos ha permitido establecer relaciones o asociaciones interesantes entre los distintos elementos estudiados:
 - La presencia de una cantidad importante de REEs asociadas a la disolución de carbonatos, bajo las condiciones especificadas en la Etapa 3 (Fracción de Carbonatos).
 - La extracción de cantidades significativas de REEs, excepto Ce, ligadas a la solubilización de oxi-hidróxidos amorfos de Al y Fe (Etapa 4 - Fracción Fácilmente reducible).
 - Asimismo en dicha etapa tiene lugar la aparición de cantidades importantes de cerio ligadas a la disolución de los fosfatos presentes en el suelo.

- En la Etapa 5 (Fracción Soluble en HCl 6 M) se observa la presencia de lantano asociada a la solubilización de oxi-hidróxidos cristalinos de hierro. Además, el resto de los elementos del grupo de las REEs estaría asociado a la disolución de materiales arcillosos presentes en las muestras.
 - Por último, la mayor proporción de REEs estaría ligada a distintas fases minerales, probablemente óxidos, fosfatos, etc..., resistentes a las condiciones establecidas en cada una de las etapas del SEP.
- ❖ Asimismo se ha concluido que, dado que las tierras raras no son fácilmente movilizables, podrían ser utilizadas como trazadores de procesos de erosión o destrucción de las fases superiores de los suelos, al ser indicadores de las fases menos lábiles de los mismos.
- ❖ Además de estas conclusiones particulares es preciso reflexionar de una forma más general acerca de la aplicación de procedimientos de extracción secuencial cuando se persigue la obtención de información acerca del fraccionamiento y/o distribución de los elementos presentes en las muestras analizadas:
- Variaciones en las condiciones experimentales empleadas o en las etapas previas pueden producir variaciones en los resultados obtenidos, incluso cuando se utiliza el mismo reactivo extractante.
 - Asimismo, existe una gran dificultad para establecer un procedimiento de extracción secuencial universal válido para todo tipo de suelos. Además, es necesario conocer perfectamente las principales características químicas y mineralógicas de los mismos.

5.4. CONCLUSIONES DE LA APLICACIÓN DEL MÉTODO DE DILUCIÓN ISOTÓPICA

- ❖ En primer lugar se ha desarrollado un programa informático de control y adquisición de datos en TIMS utilizando el software de medida y automatización *LabVIEW*, que permite controlar las distintas partes del espectrómetro, realizar barridos de campo magnético, posicionar la sonda en el valor del campo magnético en el que se medirán los iones y recibir del voltímetro el valor de la intensidad correspondiente a cada ión. Además realiza el tratamiento estadístico de los datos obtenidos y los almacena para una posterior consulta.
- ❖ Posteriormente, se ha llevado a cabo un estudio completo de las condiciones óptimas para llevar a cabo el análisis isotópico de gadolinio por TIMS, utilizando una disolución de dicho elemento de composición isotópica natural:
 - Se ha comprobado que se reducen considerablemente las temperaturas de calentamiento de los filamentos introduciendo la muestra en forma de cloruros.
 - Con el empleo de estas menores temperaturas de calentamiento se obtuvieron valores del factor de discriminación para cada relación isotópica muy próximos a la unidad, el valor ideal.
 - Se ha puesto de manifiesto que la utilización de la configuración de filamento triple de renio proporciona señales más estables e intensas frente a configuraciones de filamento simple con o sin activadores. Se comprobó que cargando 10 µl de la disolución y calentando simplemente a 0,5 A bajo lámpara de infrarrojos durante 15 minutos se formaba un depósito uniforme que posteriormente en el espectrómetro de masas proporcionaba una buena señal.
 - Los resultados obtenidos concuerdan con los valores tabulados para muestras de composición isotópica natural.

- Una vez comprobada la idoneidad del procedimiento desarrollado, se ha aplicado satisfactoriamente al análisis de otras REEs: europio, cerio y erbio.
- ❖ A continuación se han preparado disoluciones enriquecidas isotópicamente (trazadores isotópicos) de europio y cerio de concentraciones adecuadas a nuestras necesidades, a partir de sus respectivos óxidos enriquecidos isotópicamente en ^{151}Eu y ^{142}Ce .
 - Con el fin de evaluar perfectamente todas las incertidumbres asociadas al proceso y minimizarlas, se ha llevado a cabo la medida de las relaciones isotópicas por TIMS, y la concentración del elemento correspondiente en dichas disoluciones ha sido obtenida mediante la aplicación de la técnica de dilución isotópica inversa.
- ❖ Teniendo en cuenta todo lo anterior, se ha desarrollado un método completo para la determinación de europio mediante ID-TIMS y se ha aplicado a la muestra procedente del término fuente del reactor nuclear natural de Bangombé.
 - Previamente al análisis mediante TIMS de las mezclas muestra-trazador realizadas fue necesario llevar a cabo una exhaustiva etapa de purificación. La eliminación de los principales constituyentes de la matriz fue realizada utilizando el procedimiento de separación mediante cromatografía de intercambio iónico desarrollado en el apartado 3.2.2. A continuación, la fracción de europio presente en las mezclas fue aislada satisfactoriamente mediante cromatografía de extracción, empleando 4 ml de Resina Ln (Eichrom) y ácido clorhídrico de concentración 0,50 M como eluyente.
 - La pequeña incertidumbre asociada al procedimiento desarrollado y la elevada precisión de la técnica de TIMS ha permitido detectar y cuantificar una pequeña alteración en la composición isotópica en la muestra analizada, debida a los procesos fisiogénicos que tuvieron lugar en dicho emplazamiento hace 2.000 millones de años.

- Los resultados obtenidos para las tres mezclas independientes son comparables, tanto en su valor como en las incertidumbres asociadas. Se observa también una buena reproducibilidad entre las medidas.

- ❖ Asimismo, el valor obtenido para la concentración de Eu en la muestra de uraninita del reactor nuclear de Bangombé mediante la aplicación de la técnica de dilución isotópica ($15,98 \pm 0,71 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) confirma el resultado previamente determinado en la sección 3.2.5. ($13,76 \pm 2,45 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), obtenido mediante ICP-MS tras el procedimiento de separación mediante cromatografía de intercambio iónico y cromatografía de extracción. La mayor incertidumbre del resultado correspondiente a esta última es debida, entre otros factores, a la incertidumbre asociada a la propia medida, que es superior para el ICP-MS en comparación con el TIMS.

- ❖ En el desarrollo de este apartado de la Memoria se ha puesto de manifiesto que si bien el fundamento de la técnica de dilución isotópica está perfectamente definido y sus diversas etapas perfectamente estructuradas y diseñadas, su ejecución como método absoluto de medida de la cantidad de sustancia requiere un complejo y cuidadoso desarrollo de todas sus etapas, así como el estudio de todas las fuentes de incertidumbre que afectan al proceso.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

1. L.A. Haskin, T.P. Paster. "*Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*" (vol. 3). K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring (Eds.) North-Holland, New York (1979).
2. S.M. McLennan. "*Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*" (vol. 21) B.R. Lipin y G.A. McKay (Eds.) Miner. Soc. Am. Rev. Min. (1989).
3. P. Henderson. "*Rare Earth Element Geochemistry*" Elsevier, New York (1984).
4. K.H. Johannesson, W.B. Lyons, J.H. Fee, H.E. Gaudette, J.M. McArthur. *J. Hydrol.* 154, 271 (1994).
5. K.H. Johannesson, K.J. Steznach, V.F. Hodge. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 3605 (1997).
6. K.H. Johannesson, K.J. Steznach, V.F. Hodge, D.K. Kramer, X. Zhou. *Ground Water* 35, 807 (1997).
7. M.J. Gimeno, L.F. Auque, P.L. López, J. Gómez, J. Mandado. *Estudios Geol.* 52, 11 (1996).
8. X.C. Zhang, M.A. Nearing, V.O. Polyakov, J.M. Friedrich. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67, 279 (2003).
9. V.O. Polyakov, M.A. Nearing, M.J. Shipitalo. *Earth Surf. Proc. Land.* 29, 1275 (2004).
10. K.J.M. Kramer, W.S. Dorten, H. Van Het Groenewoud, E. de Haan, G.N. Kramer, L. Monteiro, H. Muntau, y Ph. Quevauviller. *J. Environ. Monitoring* 1, 83 (1999).
11. K.B. Krauskopt. *Chem. Geol.* 55, 323 (1986).
12. N.A. Chapman, J.A.T. Smellie. *Chem. Geol.* 55, 167 (1986).
13. D. Aubert, P. Stille, A. Probst, F. Gautier-Lafaye, L. Pourcelot, M. Del Nero. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 3339 (2002).
14. R.C. Vickery. "*Chemistry of the Lanthanons*". Butterworths Scientifics Publications, Londres (1953).
15. S.R. Taylor. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28, 1273 (1964).
16. E. Anders, M. Ebihara. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 2363 (1982).
17. J.R. De Laeter, J.K. Böhlke, P. De Bièvre, H. Hidaka, H.S. Peiser, K.J.R. Rosman, P.D.P. Taylor. *Pure Appl. Chem.* 75, 683 (2003).
18. M.M. Pimentel, C.F. Ferreira Filho, A. Armele. *J. S. Am. Earth Sci.* 21, 228 (2006).
19. I.T. Uysal, J.-X. Zhao, S.D. Golding, M.G. Lawrence, M. Glikson, K.D. Collerson. *Chem. Geol.* 238, 63 (2007).
20. M.N. Ducea, J. Ganguly, E.J. Rosenberg, P.J. Patchett, W. Cheng, C. Isachsen. *Earth Planet. Sci. Lett.* 213, 31 (2003).
21. D.M. Yost, H. Russell Jr., C.S. Garner. "*Rare-Earth Elements and Their Compounds*". John Wiley & Sons Inc., Nueva York (1947).
22. T.J. Haley. *J. Pharm. Sci.* 54, 663 (1965).
23. L. Bernard, M. Doreau. *Reprod. Nutr. Dev.* 40, 89 (2000).
24. S.J. Fairweather-Tait, A.-M. Minihane, J. Eagles, L. Owen, H.M. Crews. *Am. J. Clin. Nutr.* 65, 970 (1997).

25. W.C. Ellis, M.J. Wylie, J.H. Matis. *J. Anim. Sci.* **80**, 2753 (2002).
26. G.W.A. Nyakairu, C. Koeberl. *Geochem. J.* **35**, 13 (2001).
27. J. Llorca i Piqué. "*Meteoritos: ¿Qué son y para qué sirven?*", Fundació Pública Institut d'Estudis Ilerdencs, Lérida (1995).
28. L.A. Haskin, T.R. Wildeman, M.A. Haskin. *J. Radioanal. Chem.* **1**, 337 (1968).
29. L.A. Haskin, P.A. Helmke, T.P. Paster, R.O. Allen. "*Rare Earths in Meteoritic, Terrestrial and Lunar Matter*", en A. Brunfelt, E. Steinnes (Eds.), Proc. NATO Conf. on Activation Analysis in Geochemistry, Universitetsforlaget, Oslo (1971).
30. H. Wakita, P. Rey, R.A. Schmitt. *Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf.* (1971).
31. N. Nakamura. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 757 (1974).
32. A. Masuda, N. Nakamura, T. Tanaka. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**, 239 (1973).
33. J.C. Laul. *Atom. Energy Rev.* **17**, 603 (1979).
34. N.M. Evensen, P.J. Hamilton, R.K. O'Nions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 1199 (1978).
35. W.V. Boynton. "*Cosmochemistry of the Rare Earth Elements: Meteorite Studies*", en P. Henderson (Ed.) *Rare Earth Element Geochemistry*, Elsevier, Amsterdam (1985).
36. E. Anders, N. Grevesse. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 197 (1989).
37. B.T. Kilbourn. "*A Lanthanide Lanthology (Part 1, A-L; Part 2, M-Z)*". Molycorp Inc., Mountain Pass, CA, USA (1993, 1994). Disponible on-line: http://www.molycorp.com/Lanthology_A-L.pdf, http://www.molycorp.com/Lanthology_M-Z.pdf
38. J. Ciba, J. Jurczyk. *Fresen. Z. Anal. Chem.* **313**, 542 (1982).
39. X.Z. Du, J.G. Hou, S. Zhao, J.W. Kang, J.Z. Gao. *Analyst* **119**, 1891 (1994).
40. M.F. Silva, L.P. Fernández, R.A. Olsina. *Analyst* **123**, 1803 (1998).
41. J. Hernández Méndez, B. Moreno Cordero, J.L. Pérez Pavón. *Analyst* **113**, 429 (1988).
42. J.L. Pérez Pavón, B. Moreno Cordero, J. Hernández Mendez, J. Cerdá Miralles. *Analyst* **114**, 849 (1989).
43. F.A. Vázquez, L.D. Martínez, R.A. Olsina, E.J. Marchevsky. *J. Trace Microprobe Tech.* **16**, 353 (1998).
44. D.T. Burns, C.O.P. Dangolle, M. Harriott. *Mikrochim. Acta* **119**, 49 (1995).
45. N.M. Sita, T. Prasada Rao, C.S.P. Iyer, A.D. Damodaran. *Talanta* **44**, 423 (1997).
46. N.Q. Jie, Z.K. Si, J.I. Yang, Q. Zhang, X.R. Huang, D.L. Yang. *Mikrochim. Acta* **126**, 93 (1997).
47. S.V. Beltyukova, N.A. Nazarenko, S.V. Tsygankova. *Analyst* **120**, 1693 (1995).
48. A.G. Svetaschov, M.P. Tsrirko. *J. Anal. Chem.* **52**, 354 (1997).
49. A. Mazzucotelli, R. Frache. *Mikrochim. Acta* **76**, 323 (1981).
50. P. Sicinska, M. Michalewska. *Fresen. Z. Anal. Chem.* **312**, 530 (1982).
51. H. Daidoji, S. Tamura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 3510 (1982).
52. O. Fujino, S. Nishida, H. Togawa, K. Hiraki. *Anal. Sci.* **7**, 889 (1991).
53. M. Shen, Y. Shi. *Analyst* **117**, 137 (1992).
54. J.G. Sen Gupta. *Talanta* **32**, 1 (1985).

-
55. J.G. Sen Gupta. *Talanta* 34, 1043 (1987).
 56. S.J. Juras, C.J. Hickson, S.J. Horsky, C.I. Godwin, W.H. Mathews. *Chem. Geol.* 64, 143 (1987).
 57. J.G. Sen Gupta. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 8, 93 (1993).
 58. A.G. Karydas, C. Zarkadas, V. Katselis, T. Paradellis, A. Speliotis. *X-Ray Spectrom.* 26, 174 (1997).
 59. V. Kliment. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 187, 215 (1994).
 60. V. Bhagavathy, M.L.P. Reddy, T. Prasada Rao, A.D. Damodaran. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 149, 35 (1991).
 61. M. Lal, R.K. Choudhury, D. Joseph, H.N. Dajpai, C.S.P. Iyer. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 137, 127 (1989).
 62. G.S. Lodha, K.J.S. Sawhney, V.M. Choubey. *X-Ray Spectrom.* 18, 225 (1989).
 63. V.A. Trunova, V.S. Danilovich, V.B. Baryshev, K.V. Zolotarev. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 308, 321 (1991).
 64. C.T. Yap. *Z. Natur. Forsch.* 42, 1253 (1987).
 65. L.C. Chandola, I.J. Machado, S.K. Kapoor. *Fresen. Z. Anal. Chem.* 319, 432 (1984).
 66. R. Sitko, B. Zawisza, M. Czaja. *J. Anal. At. Spectrom.* 20, 741 (2005).
 67. J.R. Chen, E.C.T. Chao, J.M. Back, J.A. Minkhiin, M.L. Rinerla, S.R. Sutton, G. Cygam. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 75, 576 (1995).
 68. V.Y. Borkhodoev. *J. Trace Microprobe Tech.* 16, 341 (1997).
 69. A. El-Taher. *Appl. Radiat. Isotopes* 65, 458 (2007).
 70. S.B. Dampare, D.K. Asiedu, S. Osae, B.J.B. Nyarko, B. Banoeng-Yakubo. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 265, 101 (2005).
 71. H. Minowa, M. Ebihara. *Anal. Chim. Acta* 498, 25 (2003).
 72. A.P. Ribeiro, A.M.G. Figueiredo, J.B. Sígolo. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 263, 645 (2005).
 73. F. Decorte, K. Masumoto, A. Dewispelaera, F. Bellemans. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 192, 91 (1995).
 74. I. Salma, E. Zemplén-Papp. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 146, 407 (1990).
 75. S. Kayasth, K. Swain. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 262, 191 (2004).
 76. S.J. Yeh, C.S. Tsai, H.T. Yang. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 192, 163 (1995).
 77. M.A. Qadir, M.Z. Iqbal, J.H. Zaidi. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 201, 347 (1995).
 78. M. Renko, A. Osojnik, V. Hudnik. *Fresen. J. Anal. Chem.* 351, 610 (1995).
 79. L. Paama, P. Peramaki, L.H.J. Lajunen. *Anal. Chim. Acta* 330, 259 (1996).
 80. T. Pasinli, A.E. Eroglu, T. Shahwan. *Anal. Chim. Acta* 547, 42 (2005).
 81. N. Bahramifar, Y. Yamini. *Anal. Chim. Acta* 540, 325 (2005).
 82. P. Liang, Y. Liu, L. Guo. *Spectrochim. Acta B* 60, 125 (2005).
 83. J.A. Gásquez, E. DeLima, R.A. Olsina, L.D. Martinez, M. De La Guardia. *Talanta* 67, 824 (2005).
 84. M.I. Rucandio. *Fresen. Z. Anal. Chem.* 357, 661 (1997).

85. D.K. Das, P. Roychoudary. *At. Spectrosc.* 18, 80 (1997).
86. R. Djingova, J. Ivanova. *Talanta* 57, 821 (2002).
87. K. Ito, F. Masukawa, Q. Mao, T. Hirokawa. *Anal. Chim. Acta* 362, 241 (1998).
88. B. Stolpe, M. Hassellöv, K. Andersson, D.R. Turner. *Anal. Chim. Acta* 535, 109 (2005).
89. K. Hennebrüder, R. Wennrich, J. Mattusch, H-J. Stärk, W. Engewald. *Talanta* 63, 309 (2004).
90. T. Kajiya, M. Aihara, S. Hirata. *Spectrochim. Acta B* 59, 543 (2004).
91. O. Vicente, A. Padro, L. Martínez, R. Olsina, E. Marchevsky. *Spectrochim. Acta B* 53, 1281 (1998).
92. J.N. Connelly, D.G. Ulfbeck, K. Thrane, M. Bizzarro, T. Housh. *Chem. Geol.* 233, 126 (2006).
93. B.A. Haley, G.P. Klinkhammer, J. McManus. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 1265 (2004).
94. K. Yamamoto, F. Yamashita, M. Adachi. *Geochem. J.* 39, 289 (2005).
95. N.M. Raut, L.-S. Huang, K.-C. Lin, S.K. Aggarwal. *Anal. Chim. Acta* 530, 91 (2005).
96. M.N. Rims kaya-Korsakova, A.V. Dubinin, V.M. Ivanov. *J. Anal. Chem.* 58, 870 (2003).
97. P. Kulkarni, S. Chellam, D.W. Mittlefehldt. *Anal. Chim. Acta* 581, 247 (2007).
98. S. Rollin, Z. Kopatstie, B. Wernli, B. Magyar. *J. Chromatogr. A* 739, 139 (1996).
99. G. Xiang, Z. Jiang, M. He, B. Hu. *Spectrochim. Acta B* 60, 1342 (2005).
100. G. Thiel, G. Geisler, I. Blechschmidt, K. Danzer. *Anal. Bioanal. Chem.* 378, 1630 (2004).
101. M. Bettinelli, S. Spezia, C. Baffi, G.M. Beone, R. Rocchetta, A. Nassisi. *At. Spectrosc.* 26, 41 (2005).
102. P. Gabrielli, C. Barbante, C. Turetta, A. Marteel, C. Boutron, G. Cozzi, W. Cairos, C. Ferrari, P. Cescon. *Anal. Chem.* 78, 1883 (2006).
103. M.J. Greaves, H. Elderfield, G.P. Klinkhammer. *Anal. Chim. Acta* 218, 265 (1989).
104. N.M.P. Moraes, S.S. Iyer. *Anal. Chim. Acta* 236, 487 (1990).
105. N. Olivier, M. Boyet. *Chem. Geol.* 230, 105 (2006).
106. R. Bolhar, B.S. Kamber, S. Moorbath, M.J. Whitehouse, K.D. Collerson. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 1555 (2005).
107. S. Weyer, C. Münker, K. Mezger. *Earth Planet. Sci. Lett.* 205, 309 (2003).
108. R. Bros, J. Carpena, V. Sere, A. Beltritti. *Radiochim. Acta* 74, 277 (1996).
109. H. Hidaka, K. Takahashi, P. Holliger. *Radiochim. Acta* 66/67, 463 (1994).
110. C.I. Prince, J. Kosler, D. Vance, D. Günther. *Chem. Geol.* 168, 255 (2000).
111. M. Zhao, T. Zhou, J. Wang, H. Lu, F. Xiang. *Int. J. Mass Spectrom.* 245, 36 (2005).
112. H. Isnard, R. Brennetot, C. Caussignac, N. Caussignac, F. Chartier. *Int. J. Mass Spectrom.* 246, 66 (2005).
113. R. Brennetot, A.-L. Becquet, H. Isnard, C. Caussignac, D. Vailhen, F. Chartier. *J. Anal. At. Spectrom.* 20, 500 (2005).
114. A.J.R. Kent, B. Jacobsen, D.W. Peate, T.E. Waight, J.A. Baker. *Geostand. Geoanal. Res.* 28, 417 (2004).
115. E.E. Scherer, K.L. Cameron, J. Blichert-Toft. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 3413 (2000).

116. P. Stille, F. Gauthier-Lafaye, K.A. Jensen, S. Salah, G. Bracke, R.C. Ewing, D. Louvat, D. Million. *Chem. Geol.* 198, 289 (2003).
117. R. Bros, F. Gauthier-Lafaye, P. Larqué, J. Samuel, P. Stille. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 353, 1187 (1995).
118. C. Hemond, C. Menet, M.T. Ménager. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 257, 489 (1992).
119. J. Janeczek, R.C. Ewing. *Am. Mineral.* 81, 1263 (1996).
120. K. Terada, Y. Sano. *Appl. Surf. Sci.* 203, 810 (2003).
121. P.L. Airey, M. Ivanovich. *Chem. Geol.* 55, 205 (1986).
122. J. Bruno, L. Duro. *Estudios Geol.* 50, 411 (1994).
123. B. Buil Gutiérrez. *Publicación técnica ENRESA 07/2002* (2002).
124. P.K. Kuroda. *J. Chem. Phys.* 25, 781 (1956).
125. P.K. Kuroda. *Nature* 187, 36 (1960).
126. G.A. Cowan. *Sci. Am.* 235, 36 (1976).
127. R. Naudet. *Interdiscipl. Sci. Rev.* 1, 72 (1976).
128. J.C. Ruffenach. *Tesis Doctoral*. Universidad de Paris (1979).
129. A.J. Gancarz. *IAEA Symposium Procedures IAEA-TC-119/40*, Viena (1978).
130. F. Gauthier-Lafaye. *C.R. Physique* 3, 839 (2002). [†]
131. F. Gauthier-Lafaye, P.L. Blanc, J. Bruno, L. Griffault, E. Ledoux, D. Louvat, V. Michaud, M. Montoto, V. Oversby, L. Pérez del Villar, J. Smellie. *Nature* 387, 337 (1997).
132. R. Hagemann, E. Roth. *Radiochim. Acta* 25, 241 (1978).
133. A.J. Quejido, M. Fernández Díaz, L. Pérez del Villar, A. Gajate. *28 Reunión Anual de la Sociedad Nuclear Española*, Salamanca (2002).
134. D. Louvat, F. Gauthier-Lafaye, V. Oversby, L. Pérez del Villar, J. Smellie, M. Montoto, E. Ledoux, L. Griffault, P.-L. Blanc, J. Bruno, V. Michaud. Oklo Working Group. *Proc. 1st Annual Progress Meeting of the Oklo-Natural Analogue Phase II Project*. Sitges (1997).
135. H. Hidaka, F. Gauthier-Lafaye. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2093 (2000).
136. R. Bros, H. Hidaka, G. Kamei, T. Ohnuki. *Appl. Geochem.* 18, 1807 (2003).
137. H. Hidaka, P. Holliger. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 89 (1998).
138. F. Gauthier-Lafaye, P. Holliger, P.L. Blanc. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 4831 (1996).
139. K.A. Jensen, R.C. Ewing. *Geol. Soc. Am. Bull.* 113, 32 (2001).
140. B. Gérard, J.J. Royer, C. Le Carlier de Veslud, M. Pagel, H. Scius, F. Gauthier-Lafaye. Oklo Working Group. *Proc. 1st Annual Progress Meeting of the Oklo-Natural Analogue Phase II Project*. Sitges (1997).
141. J. Janeczek, R.C. Ewing. *J. Nuclear Mater.* 190, 157 (1992).
142. D. Curtis, A. Gancarz. *SKB/KBS No. 83-10*, Sweden (1983).
143. H. Hidaka, K. Shinotsuka, P. Holliger. *Radiochim. Acta* 63, 19 (1993).
144. P. De Bièvre. *Fresen. J. Anal. Chem.* 350, 277 (1994).
145. I. Papadakis, P.D.P. Taylor, P. De Bièvre. *Anal. Chim. Acta* 346, 17 (1997).

146. P. De Bièvre, R. Kaarls, H.S. Peiser, J.D. Rasberry, W.P. Reed. *Accred. Qual. Assur.* 2, 168 (1997).
147. K.E. Jarvis, A.L. Gray, R.S. Houk. "*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*". Blackie & Son Ltd., Glasgow (1992).
148. R.S. Houk. *Anal. Chem.* 58, 97A (1986).
149. S. Greenfield, McD. McGeachin, P.B. Smith. *Talanta* 23, 1 (1976).
150. V.A. Fassel. *Science* 202, 183 (1978).
151. J.E. Meinhard. *ICP Inform. Newslett.* 2, 163 (1976).
152. B.L. Sharp. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 3, 939 (1988).
153. S.-H. Nam, J.-S. Lim, A. Montaser. *J. Anal. At. Spectrom.* 9, 1357 (1994).
154. F. Vanhaecke, M. Van Holderbeke, L. Moens, R. Dams. *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 543 (1996).
155. D.R. Wiederin, F.G. Smith, R.S. Houk. *Anal. Chem.* 63, 219 (1991).
156. J.A. McLean, M.G. Minnich, L.A. Iacone, H. Liu, A. Montaser. *J. Anal. At. Spectrom.* 13, 829 (1998).
157. D. Rahmi, Y. Zhu, E. Fujimori, T. Umemura, H. Haraguchi. *Talanta* 72, 600 (2007).
158. M.G. Lawrence, A. Greig, K.D. Collerson, B.S. Kamber. *Appl. Geochem.* 21, 839 (2006).
159. T. Prohaska, W.W. Wenzel, G. Stingeder. *Int. J. Mass Spectrom.* 242, 243 (2005).
160. A.J. Quejido, M. Fernández, D.M. Sánchez, C. Hernández, M. González, M. Aldea, R. Morante, R. Martín, T. Schmid, R. Millán. *RMZ - Mat. Geoenviron.* 51, 199 (2004).
161. J. Pinho, J. Canário, R. Cesário, C. Vale. *Anal. Chim. Acta* 551, 207 (2005).
162. M. Motelica-Heino, S. Rauch, G.M. Morrison, O.F.X. Donard. *Anal. Chim. Acta* 436, 233 (2001).
163. P. Heitland, H.D. Köster. *J. Trace Elem. Med. Bio.* 20, 253 (2006).
164. P. Cava-Montesinos, M.L. Cervera, A. Pastor, M. de la Guardia. *Anal. Chim. Acta* 531, 111 (2005).
165. S.N. Ronkart, V. Laurent, P. Carbonnelle, N. Mabon, A. Copin, J.-P. Barthélemy. *Chemosphere* 66, 738 (2007).
166. K.F. Akter, Z. Chen, L. Smith, D. Davey, R. Naidu. *Talanta* 68, 406 (2005).
167. L.O. Iserte, A.F. Roig-Navarro, F. Hernández. *Anal. Chim. Acta* 527, 97 (2004).
168. M. Montes-Bayon, D.L. LeDuc, N. Terry, J.A. Caruso. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 17, 872 (2002).
169. D. Schaumlöffel, L. Ouerdane, B. Bouyssiere, R. Lobinski. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 18, 120 (2003).
170. S.F. Boulyga, C. Testa, D. Desideri, J.S. Becker. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 16, 1283 (2001).
171. J.A. McLean, J.S. Becker, S.F. Boulyga, H.J. Dietze, A. Montaser. *Int. J. Mass Spectrom.* 208, 193 (2001).
172. M.V. Zoriy, P. Ostapczuk, L. Halicz, R. Hille, J.S. Becker. *Int. J. Mass Spectrom.* 242, 203 (2005).
173. D. Larivière, K.M. Reiber, R.D. Evans, R.J. Cornett. *Anal. Chim. Acta* 549, 188 (2005).

-
174. M. Agarande, S. Benzoubir, A.M. Neiva-Marques, P. Bouisset. *J. Environ. Radioactivity* **72**, 169 (2004).
175. M.E. Ketterer, K.M. Hafer, C.L. Link, D. Kolwaite, J. Wilson, J.W. Mietelski. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **19**, 241 (2004).
176. R.N. Taylor, T. Warneke, J.A. Milton, I.W. Croudace, P.E. Warwick, R.W. Nesbitt. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **18**, 480 (2003).
177. C. Bouvier-Capely, J. Ritt, N. Baglan, C. Cossonnet. *Appl. Radiat. Isot.* **60**, 629 (2004).
178. M. Fernández-Díaz, A.J. Quejido, M.T. Crespo, L. Pérez del Villar, A. Martín-Sánchez, J.C. Lozano. *Appl. Radiat. Isotopes* **53**, 91 (2000).
179. J. Ruiz Encinar, M.I. Monterde Villar, V. Gotor Santamaría, J.I. García Alonso, A. Sanz-Medel. *Anal. Chem.* **73**, 3174 (2001).
180. L. Yang, Z. Mester, R.E. Sturgeon. *J. Anal. At. Spectrom.* **17**, 944 (2002).
181. P. Rodríguez-González, J. Ruiz Encinar, J.I. García Alonso, A. Sanz-Medel. *J. Anal. At. Spectrom.* **17**, 824 (2002).
182. M. Monperrus, R.C. Rodríguez Martín-Doimeadios, J. Scancar, D. Amouroux, O.F.X. Donard. *Anal. Chem.* **75**, 4095 (2003).
183. J.I. García Alonso, J. Ruiz Encinar, P. Rodríguez González, A. Sanz-Medel. *Anal. Bioanal. Chem.* **373**, 432 (2002).
184. V. Díaz Huerta, L. Hinojosa Reyes, J.M. Marchante-Gayón, M.L. Fernández Sánchez, A. Sanz-Medel. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **18**, 1243 (2003).
185. M. Zhao, J. Wang, B. Lu, J. Ji, Y. Zhang. *Accred. Qual. Assur.* **7**, 111 (2002).
186. K. Inagaki, A. Takatsu, T. Watanabe, T. Kuroiwa, Y. Aoyagi, K. Okamoto. *Anal. Bioanal. Chem.* **378**, 1265 (2004).
187. K.G. Heumann, S. Eisenhut, S. Gallus, E.H. Hebeda, R. Nusko, A. Vengosh, J. Walczyk. *Analyst* **120**, 1291 (1995).
188. J. Roboz. *"Mass Spectrometry: Instrumentation and Techniques"*. Interscience Publishers. John Wiley & Sons, Nueva York (1997).
189. R.C. Weast. *"Handbook of Chemistry and Physics"*. CRC Press Inc., Cleveland (1975).
190. M.M.G. Durand, Ch. Kosztolanyi. *Méthodes Physiques d'Analyse 1-2*, 3 (1965).
191. K.G. Heumann, W. Schindlmeier, H. Zeininger, M. Schmidt. *Fresen. Z. Anal. Chem.* **320**, 457 (1985).
192. T. Huett, J.C. Ingram, J.E. Delmore. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proces.* **146-147**, 5 (1995).
193. H.S. Peiser, N.E. Holden, P. De Bièvre, I.L. Barnes, R. Hagemann, J.R. De Laeter, T.J. Murphy, E. Roth, M. Shima, H.G. Thode. *Pure Appl. Chem.* **56**, 991 (1984).
194. J.R. De Laeter, P. De Bièvre, H.S. Peiser. *Mass Spectrom. Rev.* **11**, 193 (1992).
195. S. Richter, A. Alonso, W. De Bolle, H. Kühn, A. Verbruggen, R. Wellum, P.D.P. Taylor. *Int. J. Mass Spectrom.* **247**, 37 (2005).

196. C. Hennessy, M. Berglund, M. Ostermann, T. Walczyk, H.-A. Synal, C. Geppert, K. Wendt, P.D.P. Taylor. *Nucl. Instrum. Meth. B* 229, 281 (2005).
197. J. Ramezani, M.D. Schmitz, V.I. Davydov, S.A. Bowring, W.S. Snyder, C.J. Northrup. *Earth Planet. Sci. Lett.* 256, 244 (2007).
198. D. Selby, R.A. Creaser, H.J. Stein, R.J. Markey, J.L. Hannah. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 1999 (2007).
199. R.E. Zartman, S.H. Richardson. *Chem. Geol.* 220, 263 (2005).
200. R. Campos Egea, C. Marín Benavente, L. Pérez del Villar, J. Pardillo Porras, M. Fernández Díaz, A. Quejido, B. de la Cruz, P. Rivas. *Geogaceta* 20, 1618 (1996).
201. O. Nebel, K. Mezger. *Chem. Geol.* 233, 337 (2006).
202. D. Lewis, G. Miller, C.J. Duffy, D.W. Efur, W.C. Inkret, S.E. Wagner. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 249, 115 (2001).
203. K.G. Heumann. *Mass Spectrom. Rev.* 11, 41 (1992).
204. A. Yllera, A. Hernández, M. Mingarro, A. Quejido, L.A. Sedano, J.M. Soler, J. Samper, J. Molinero, J.M. Barcala, P.L. Martín, M. Fernández, P. Wersin, P. Rivas, P. Hernán. *Appl. Clay Sci.* 26, 181 (2004).
205. A. Hubert, B. Bourdon, E. Pili, L. Meynadier. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 5437 (2006).
206. C. Hernández, M. Fernández, A.J. Quejido, D.M. Sánchez, R. Morante, R. Martín. *Anal. Chim. Acta* 571, 279 (2006).
207. A. Bollhöfer, K.J.R. Rosman. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 3251 (2000).
208. G.-L. Zhang, F.-G. Yang, W.-J. Zhao, Y.-G. Zhao, J.-L. Yang, Z.-T. Gong. *CATENA* 69, 51 (2007).
209. R.I. Price, G.N. Kent, K.J.R. Rosman, D.H. Gutteridge, J. Reeve, J.P. Allen, B.G.A. Stuckey, M. Smith, G. Guelfi, C.J. Hickling, S.L. Blakeman. *Biomed. Envir. Mass Spectrom.* 19, 353 (1990).
210. D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman. "*Principles of Instrumental Analysis*". Saunders College Publishing, Philadelphia (1998).
211. A.L. Gray, J.G. Williams. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2, 599 (1987).
212. A.L. Gray, J.G. Williams. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2, 81 (1987).
213. M.A. Vaughan, G. Horlick. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 4, 45 (1989).
214. K.E. Jarvis, A.L. Gray, E. McCurdy. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 4, 743 (1989).
215. E.H. Choot, G. Horlick. *Spectrochim. Acta B* 41, 889 (1986).
216. E.H. Evans, L. Ebdon. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 5, 425 (1990).
217. D.W. Koppenaal, L.F. Quinton. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 3, 667 (1988).
218. P.G. Brown, T.M. Davidson, J.A. Caruso. *J. Anal. At. Spectrom.* 3, 763 (1988).
219. D.A. Wilson, G.H. Vickers, G.M. Hiefje. *Anal. Chem.* 59, 1164 (1987).
220. R.S. Houk, V.A. Fassel, G.D. Flesch, H.J. Svec, A.L. Gray, C.E. Taylor. *Anal. Chem.* 52, 2283 (1980).

-
221. J.G. Williams, A.L. Gray. *Anal. Proc.* 25, 385 (1988).
222. S.H. Tan, G. Horlick. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2, 745 (1987).
223. S.D. Tanner. *Spectrochim. Acta B* 47, 809 (1992).
224. K. Habfast. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 51, 165 (1983).
225. L.J. Moore, E.F. Heald, J.F. Filliben. "Advances in Mass Spectrometry" (vol. 7A). N.R. Daly (Ed.) The Institute of Petroleum, Londres (1978).
226. K. Habfast. *Int. J. Mass Spectrom.* 89, 165 (1983).
227. I.T. Platzner. "Modern isotope ratio mass spectrometry". Chemical Analysis (vol. 145). J.D. Winefordner (Ed.) John Wiley & Sons, Chischester (1997).
228. C. Hernández González. *Diploma de Estudios Avanzados*. Universidad Complutense de Madrid (2005).
229. P. De Bièvre. *Anal. Proceedings* 30, 328 (1993).
230. J.R. De Laeter. "Applications of inorganic mass spectrometry". Wiley-Interscience Series on Mass Spectrometry. John Wiley & Sons, Nueva York (2001).
231. L.G. Mackay, C.P. Taylor, R.B. Myors, R. Hearn, B. King. *Accred. Qual. Assur.* 8, 191 (2003).
232. M.J.T. Milton, J. Wang. *Int. J. Mass Spectrom.* 218, 63 (2002).
233. B.N. Colby, A.E. Rosecrance, M.E. Colby. *Anal. Chem.* 53, 1907 (1981).
234. Bureau International des Poids et Mesures (BIPM). Comité Consultatif pour la Quantité de Matière (CCQM) "Rapport de la 1^{re} session" (1995).
235. T.J. Quinn. *Metrologia* 34, 61 (1997).
236. M.J.T. Milton, T.J. Quinn. *Metrologia* 38, 289 (2001).
237. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML. "International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology, VIM". International Organization for Standardization (ISO). Ginebra (1993).
238. EURACHEM/CITAC Guide: "Traceability in Chemical Measurement". ECTRACE:2003 (2003).
239. EURACHEM / CITAC Guide: "Quantifying uncertainty in analytical measurement". 2nd Edition. QUAM:2000.P1 (2000).
240. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML. "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, GUM". International Organization for Standardization (ISO). Ginebra (1993).
241. J. Kragten. *Analyst* 119, 2161 (1994).
242. P.D. Gaarenstroom, S.P. Perone. *Environ. Sci. Technol.* 11, 795 (1977).
243. J. Méndez, A.J. Quejido, R.M. Pérez-Pastor, M. Pérez-García. *Anal. Chim. Acta* 283, 528 (1993).
244. M.T. Bona, J.M. Andrés. *Talanta* 72, 1423 (2007).
245. S. García-Alonso, R.M. Pérez-Pastor, A.J. Quejido-Cabezas, *Talanta* 57, 773 (2002).
246. R.M. Pérez Pastor, S. García Alonso, A.J. Quejido Cabezas. *Environ. Monit. Assess.* 75, 33 (2002).
247. P. Heininger, J. Pelzer, R. Henrion, G. Henrion. *Fresen. J. Anal. Chem.* 360, 344 (1998).

248. V. Simeonov, G. Andreev, M. Karadjov. *Fresen. J. Anal. Chem.* **345**, 744 (1993).
249. A.J. Quejido, L. Pérez del Villar, J.S. Cózar, M. Fernández-Díaz, M.T. Crespo. *Appl. Geochem.* **20**, 487 (2005).
250. D.M. Sánchez, A.J. Quejido, M. Fernández, C. Hernández, T. Schmid, R. Millán, M. González, M. Aldea, R. Martín, R. Morante. *Anal. Bioanal. Chem.* **381**, 1507 (2005).
251. M. Chatterjee, E.V. Silva Filho, S.K. Sarkar, S.M. Sella, A. Bhattacharya, K.K. Satpathy, M.V.R. Prasad, S. Chakraborty, B.D. Bhattacharya. *Environ. Int.* **33**, 346 (2007).
252. S. López-Feria, S. Cárdenas, J.A. García-Mesa, M. Valcárcel. *Anal. Chim. Acta* **583**, 411 (2007).
253. D.L. Flumignan, A.G. Tininis, F.O. Ferreira, J.E. de Oliveira. *Anal. Chim. Acta* **595**, 128 (2007).
254. V.M. Medeiros, M.C.U. Araújo, R.K.H. Galvao, E.C. Silva, T.C.B. Saldanha, I.A.S. Toscano, M.S.R. Oliveira, S.K.B. Freitas, M.M. Neto. *Water Res.* **39**, 3089 (2005).
255. J.L. Pérez Pavón, A. Guerrero Peña, C. García Pinto, B. Moreno Cordero. *J. Chromatogr. A* **1137**, 101 (2006).
256. M. Salvador Figueras. "Introducción al Análisis Multivariante". Recurso en línea: <http://www.5campus.com/leccion/anamul> (2000).
257. J. Sanz Perucha. "Análisis Multivariante. Modelos y Métodos" en *Curso sobre Quimiometría Ambiental: Gestión de las medidas de contaminantes*, Editorial CIEMAT (1991).
258. M. Salvador Figueras. "Análisis de Conglomerados o Cluster". Recurso en línea: <http://www.5campus.com/leccion/cluster> (2001).
259. D.L. Massart, L. Kaufman. "The Interpretation of Analytical Chemical Data by the use of Cluster Analysis". John Wiley & Sons, New York (1983).
260. J.C. Miller, J.N. Miller. "Estadística para química analítica" (2ª edición) Addison-Wesley Iberoamericana, Delaware (1993).
261. K.E. Jarvis. "Lanthanides Probes in Life". Chemical and Earth Sciences. J.C.G. Bunzli, G.R. Choppin (Eds.) Elsevier, New York (1989).
262. L. Halicz, I. Segal, O. Yoffe. *J. Anal. At. Spectrom.* **14**, 1579 (1999).
263. T.J. Shaw, T. Duncan, B. Schnetgen. *Anal. Chem.* **75**, 3396 (2003).
264. K. Benkhedda, H.G. Infante, E. Ivanova, F.C. Adams. *J. Anal. At. Spectrom.* **16**, 995 (2001).
265. N.M.P. Moraes, H.M. Shihomatsu. *J. Chromatogr. A* **679**, 387 (1994).
266. W. Zhu, E.W.B. De Leer, M. Kennedy, G.J.F.R. Alaerts. *Fresen. J. Anal. Chem.* **360**, 74 (1998).
267. R. Kala, J.M. Gladis, T. Prasada Rao. *Anal. Chim. Acta* **518**, 143 (2004).
268. E.P. Horwitz. *Proceedings of International Workshop on the Application of Extraction Chromatography in Radionuclide Measurement*, IRMM, Geel (1998).
269. X.J. Yang, C. Pin. *Anal. Chim. Acta* **458**, 375 (2002).
270. A. Zhang, E. Kuraoka, M. Kumagai. *Sep. Purif. Technol.* **50**, 35 (2006).

271. E.P. Horwitz, W.H. Delphin, C.A.A. Bloomquist, G.F. Vandegrift. *J. Chromatogr. A* **125**, 203 (1976).
272. E.P. Horwitz, C.A.A. Bloomquist, W.H. Delphin. *J. Chromatogr. Sci.* **15**, 41(1977).
273. C. Pin, S. Joannon. *Talanta* **57**, 393 (2002).
274. W. Burnett, P. Cable, R. Wong, D.R. Corbett, M. Schultz, B. Stewart, J. Westmoreland. *Eichrom Atlanta Users' Seminar*. Atlanta, GA (1996).
275. J.P. Martin. *Proceedings of the Royal Society of Chemistry 8th Symposium on Environmental Radiochemical Analysis*. Blackpool (1998).
276. C. Pin, J.F. Santos Zalduegui. *Anal. Chim. Acta* **339**, 79 (1997).
277. C. Hernández González, A.J. Quejido Cabezas, M. Fernández Díaz. *Talanta* **68**, 47 (2005).
278. A. Castro. *Tesis Doctoral*. Universidad de Salamanca (1984).
279. B. De la Cruz, P. Rivas, B. Ruiz, R. Campos. *Informe interno CIEMAT* (1995).
280. C. Gil, S. Pérez Rojas. "*Memoria del MAGNA nº 764 (Albalá)*". IGME, Madrid (1982).
281. L.G. Corretge. *Tesis Doctoral*. Universidad de Salamanca (1971).
282. J. Escuder Viruete. *Informe final ENRESA 10-CJA-IF-01* (1999).
283. R. Carbonell, D. Martí, A. Trygvason. *Informe final ENRESA 10-CJA-IF-02* (1999).
284. A. Pérez-Estaún, R. Carbonell, D. Martí, I. Flecha, M.J. Jurado, M. Fernández, I. Marzán, J. Escuder. *Publicación técnica ENRESA 05/2002* (2002).
285. P. Gómez González. *Publicación técnica ENRESA 06/2002* (2002).
286. P. Gómez, M.J. Turrero, A. Garralón, J. Peña, B. Buil, B. de la Cruz, M. Sánchez, D.M. Sánchez, A. Quejido, C. Bajos, L. Sánchez. *J. Iberian Geol.* **32**, 113 (2006).
287. P.L. Verplanck, R.C. Antweiler, D.K. Nordstrom, H.E. Taylor. *App. Geochem.* **16**, 231 (2001).
288. B. Buil Gutierrez. *Tesis Doctoral*. Universidad de La Coruña (2003).
289. K.L. Nash, M.P. Jensen. *Separ. Sci. Technol.* **36**, 1257 (2001).
290. L. Pérez del Villar, J.S. Cózar, J. Pardillo, M. Pelayo, B. Asensio, M.A. Labajo, J.M. Durán. Oklo Working Group. *Proc. 1st Annual Progress Meeting of the Oklo-Natural Analogue Phase II Project*. Sitges (1997).
291. C.D. Hodgman, R.C. Weast, S.M. Selby. "*Handbook of Chemistry and Physics*", 39th Ed., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, OH, USA (1958).
292. A.J. Quejido, L. Pérez del Villar, A. Gajate, M. Fernández Díaz. *I Reunión Nacional de Espectrometría de Masas*, Madrid (2002).
293. P. Quevauviller, G. Rauret, B. Griepink. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **51**, 231 (1993).
294. J.Y. Lu, C.L. Chakrabarti, M.H. Back, A.L.R. Sekaly. *J. Anal. At. Spectrom.* **11**, 1189 (1996).
295. M. Jalali, Z.V. Khanlari. *Arch. Environ. Con. Tox.* **53**, 519 (2007).
296. I.U. Umoren, A.P. Udoh, I.I. Udousoro. *Environmentalist* **27**, 241 (2007).
297. M. Zemberyová, J. Barteková, I. Hagarová. *Talanta* **70**, 973 (2006).
298. J. Buanuam, J. Shiowatana, P. Pongsakul. *J. Environ. Monitor.* **7**, 778 (2005).
299. C. Xinde, W. Xiaorong, Z. Guiwen. *Chemosphere* **40**, 23 (2000).

- 300. J.L.M. Deboer, W. Verweij, T. Vanderveldekoerts, W. Mennes. *Water Res.* 30, 190 (1996).
- 301. F.L. Li, X.Q. Shan, T.H. Zhang, S.Z. Zhang. *Environ. Pollut.* 102, 269 (1998).
- 302. D. Aubert, A. Probst, P. Stille. *Appl. Geochem.* 19, 899 (2004).
- 303. Q. Wang, B. Huang, Z. Guan, L. Yang, B. Li. *Fresen. J. Anal. Chem.* 370, 1041 (2001).
- 304. Z. Wang, X.-Q. Shan, S. Zhang. *Anal. Chim. Acta* 441, 147 (2001).
- 305. L. Pérez del Villar, A.J. Quejido, M.T. Crespo, M. Sánchez, J.S. Cózar, P. Galán, M. Fernández-Díaz. *Trends Geochem.* 2, 19 (2002).
- 306. R. Millán, R. Gamarra, T. Schmid, M.J. Sierra, A.J. Quejido, D.M. Sánchez, A.I. Cardona, M. Fernández, R. Vera. *Sci. Total Environ.* 368, 79 (2006).
- 307. J.A. Gómez, P. Romero, J.V. Giráldez, E. Federes. *Soil Use Manage.* 20, 426 (2004).
- 308. <http://www.ni.com/labview/esa/>. Página web de la empresa National Instruments (LabVIEW).

ANEXOS

ANEXO 1: DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROGRAMA DESARROLLADO EN LabVIEW PARA EL CONTROL Y ADQUISICIÓN DE DATOS EN TIMS

El diagrama de bloques del programa desarrollado en *LabVIEW* para llevar a cabo los procesos de control y adquisición de datos en TIMS se presenta a continuación. Debido a su gran tamaño, se ha dividido en 15 partes, de izquierda a derecha y de arriba a abajo, tal y como se muestra en la siguiente figura:

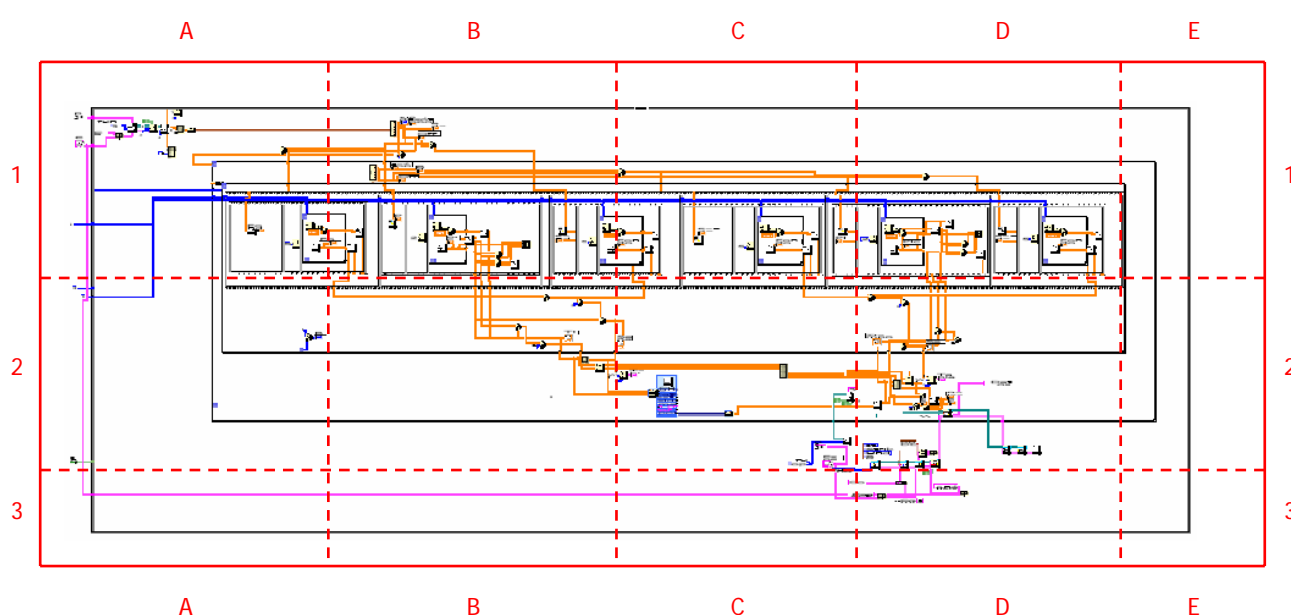


Figura 54. Esquema de las distintas partes en las que se ha dividido el diagrama de bloques para su presentación.

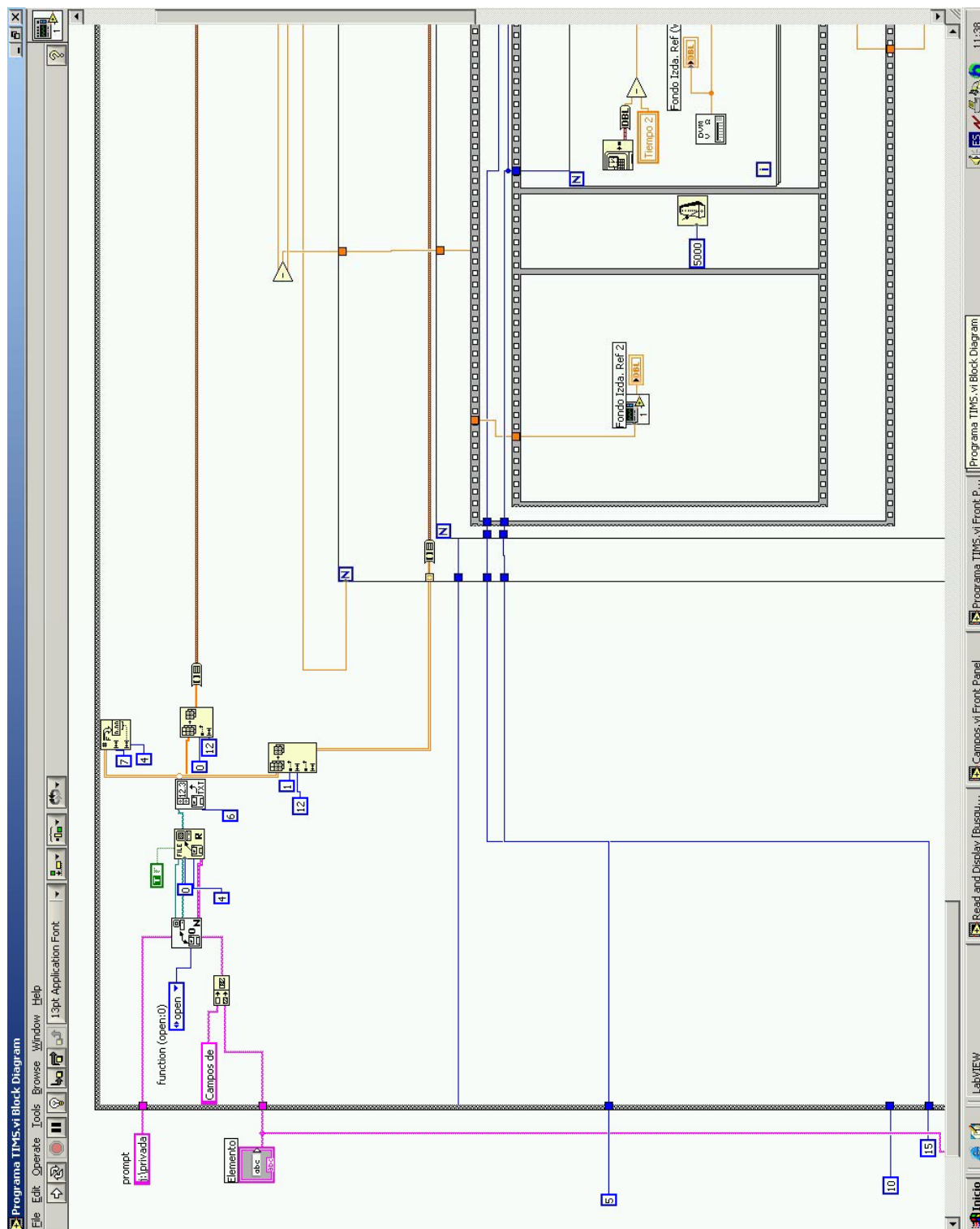


Figura 55a. Diagrama de bloques del programa desarrollado en LabVIEW para el control y adquisición de datos en TIMS (A1).

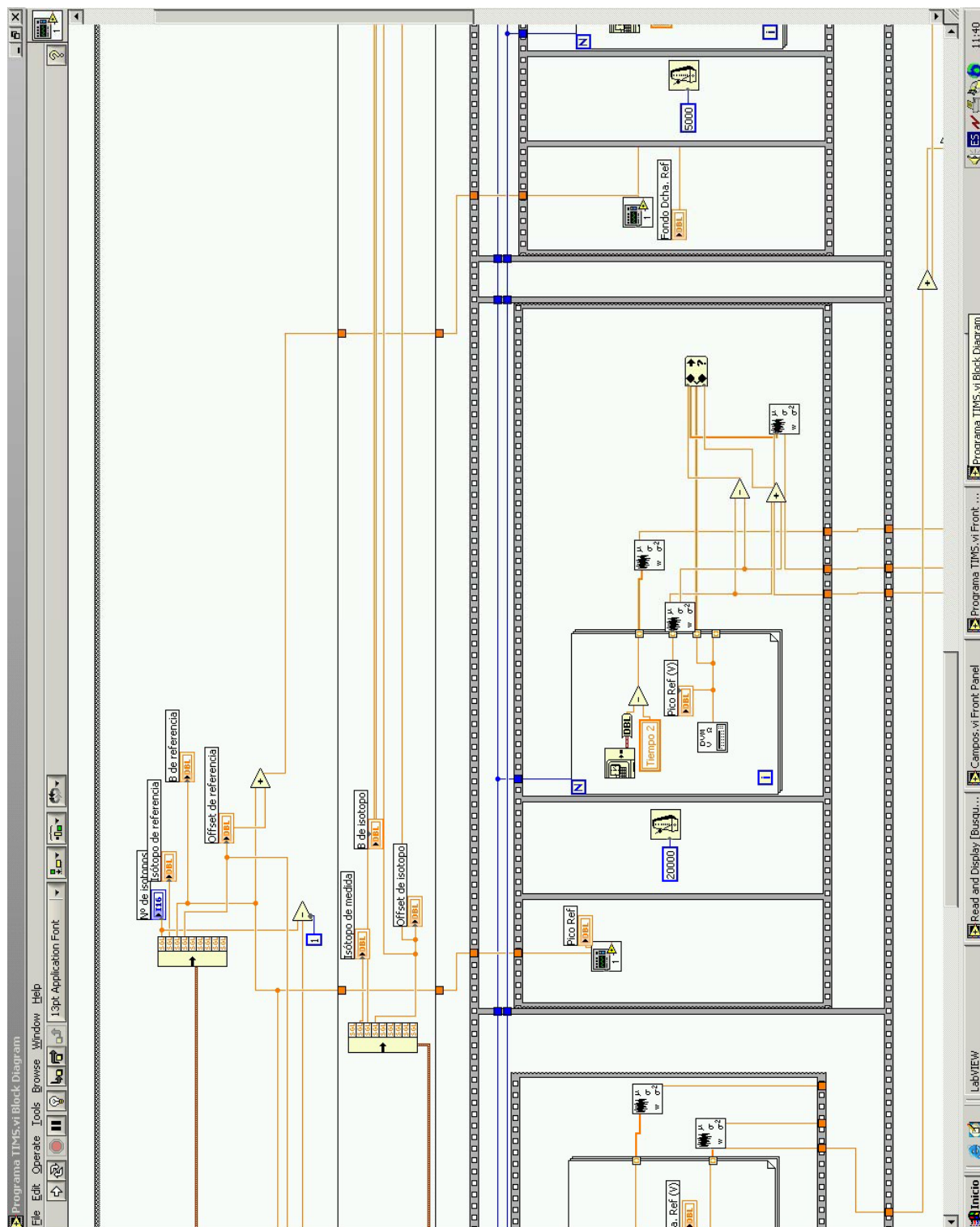


Figura 55b. Diagrama de bloques del programa desarrollado en LabVIEW para el control y adquisición de datos en TIMS (B1).

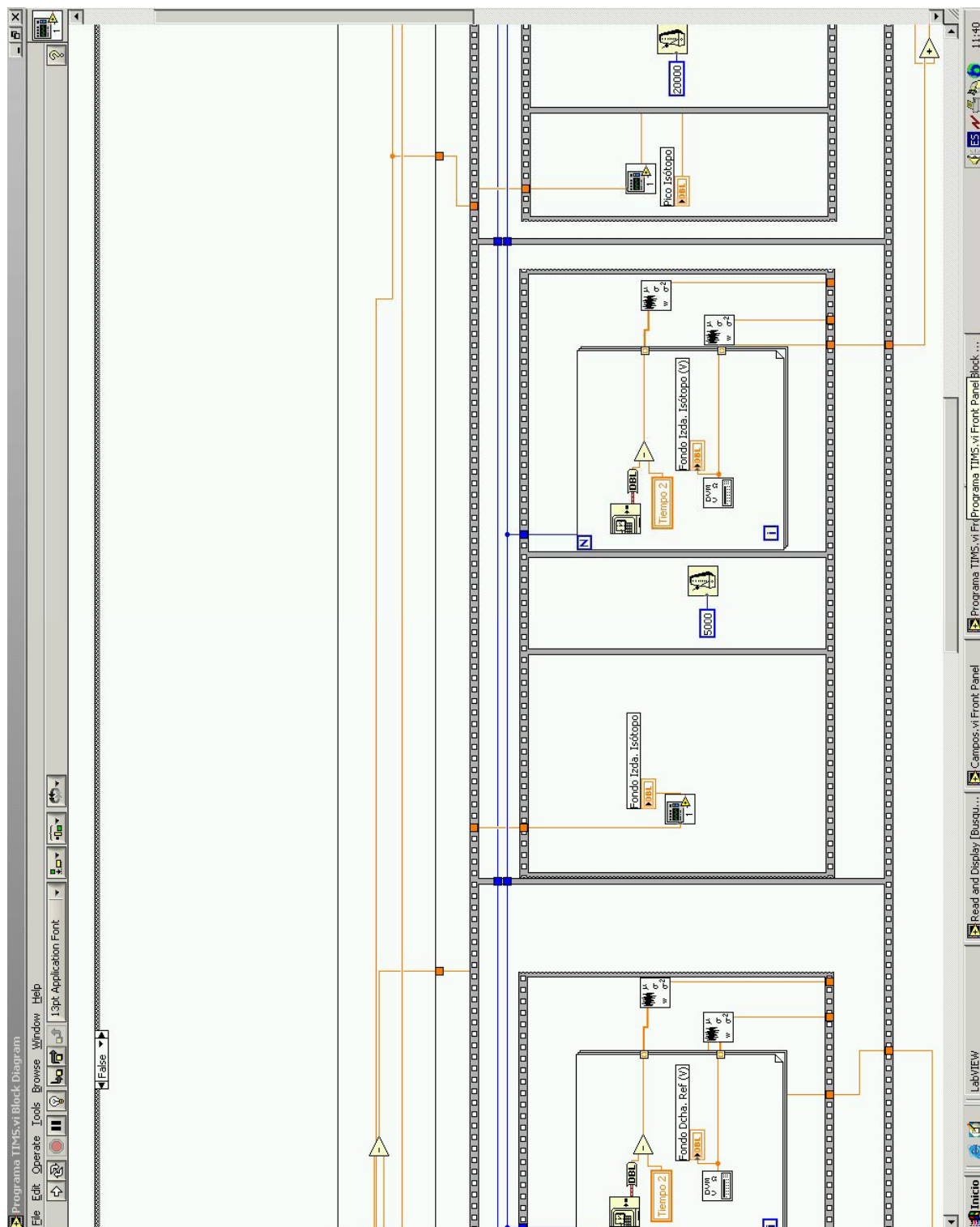


Figura 55c. Diagrama de bloques del programa desarrollado en LabVIEW para el control y adquisición de datos en TIMS (C1).

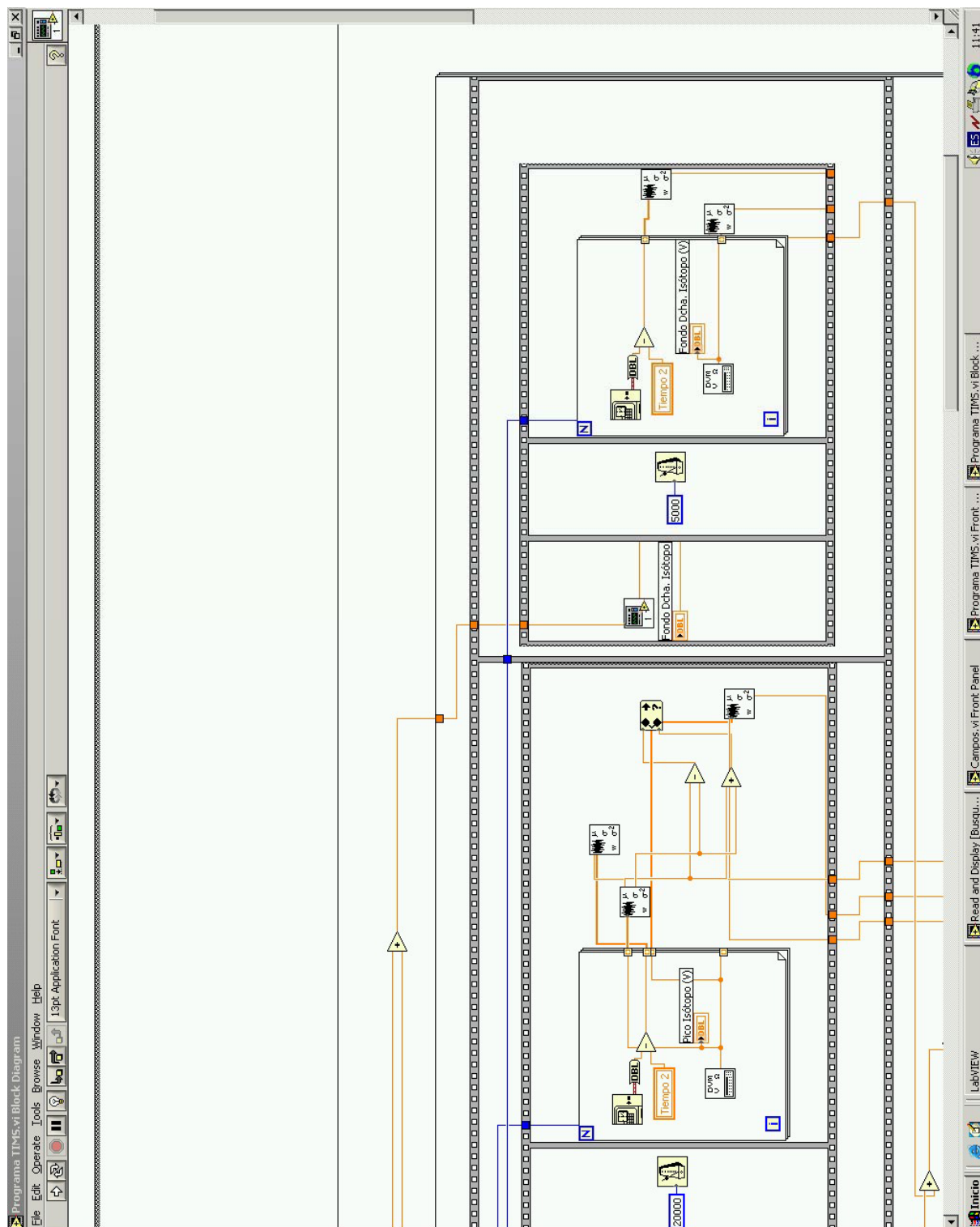


Figura 55d. Diagrama de bloques del programa desarrollado en LabVIEW para el control y adquisición de datos en TMS (D1).

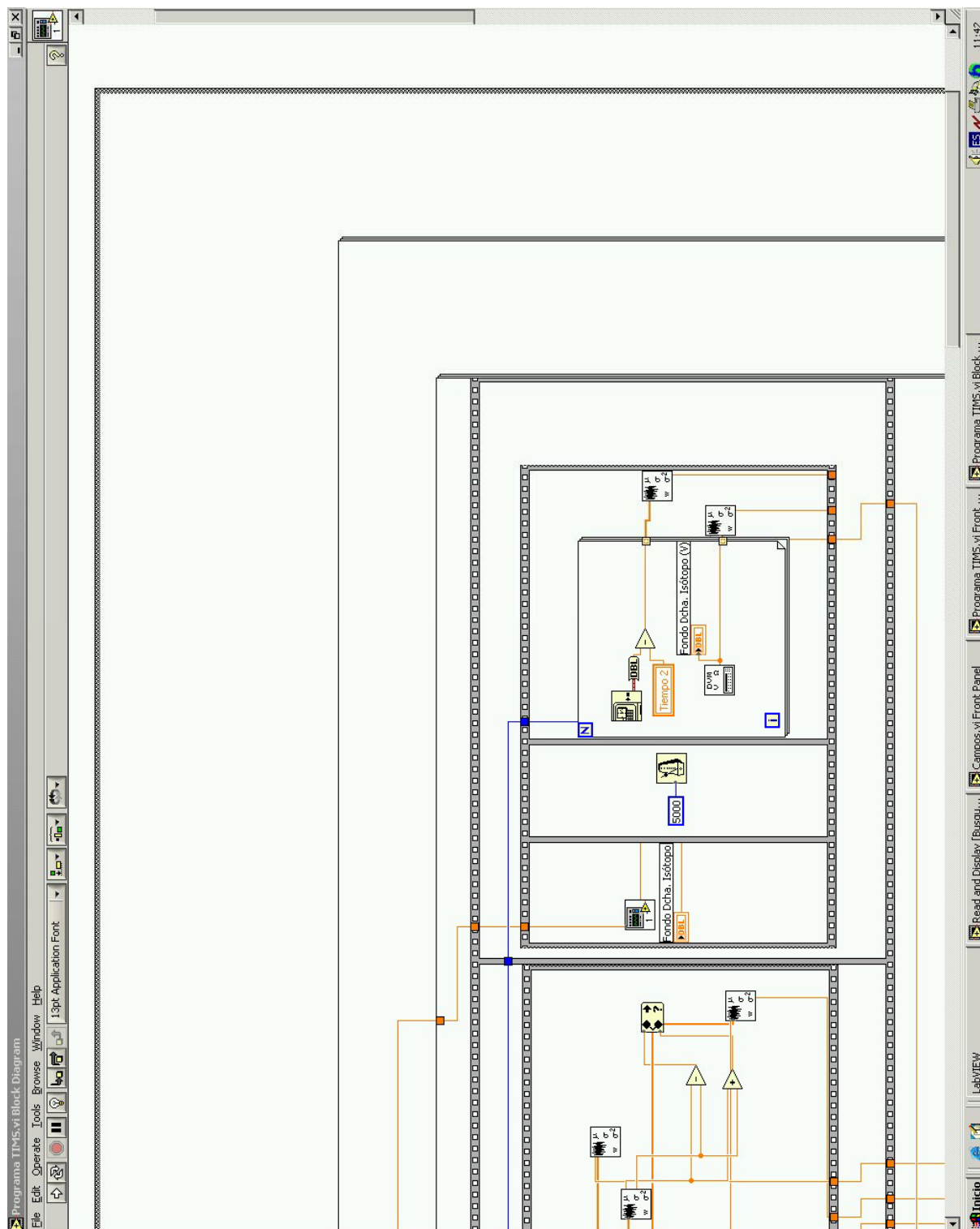


Figura 55e. Diagrama de bloques del programa desarrollado en LabVIEW para el control y adquisición de datos en TIMS (E1).

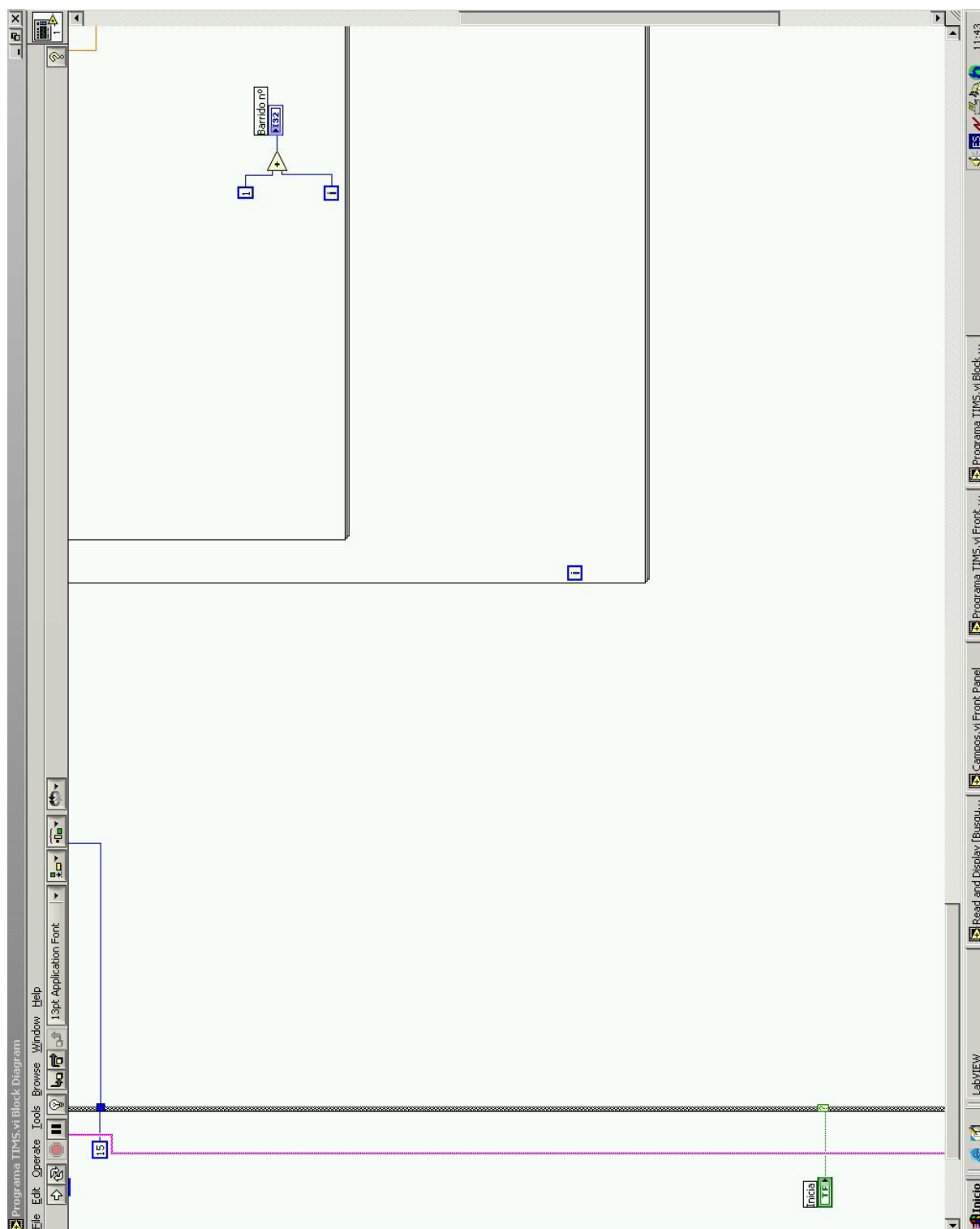


Figura 55f. Diagrama de bloques del programa desarrollado en LabVIEW para el control y adquisición de datos en TMS (A2).

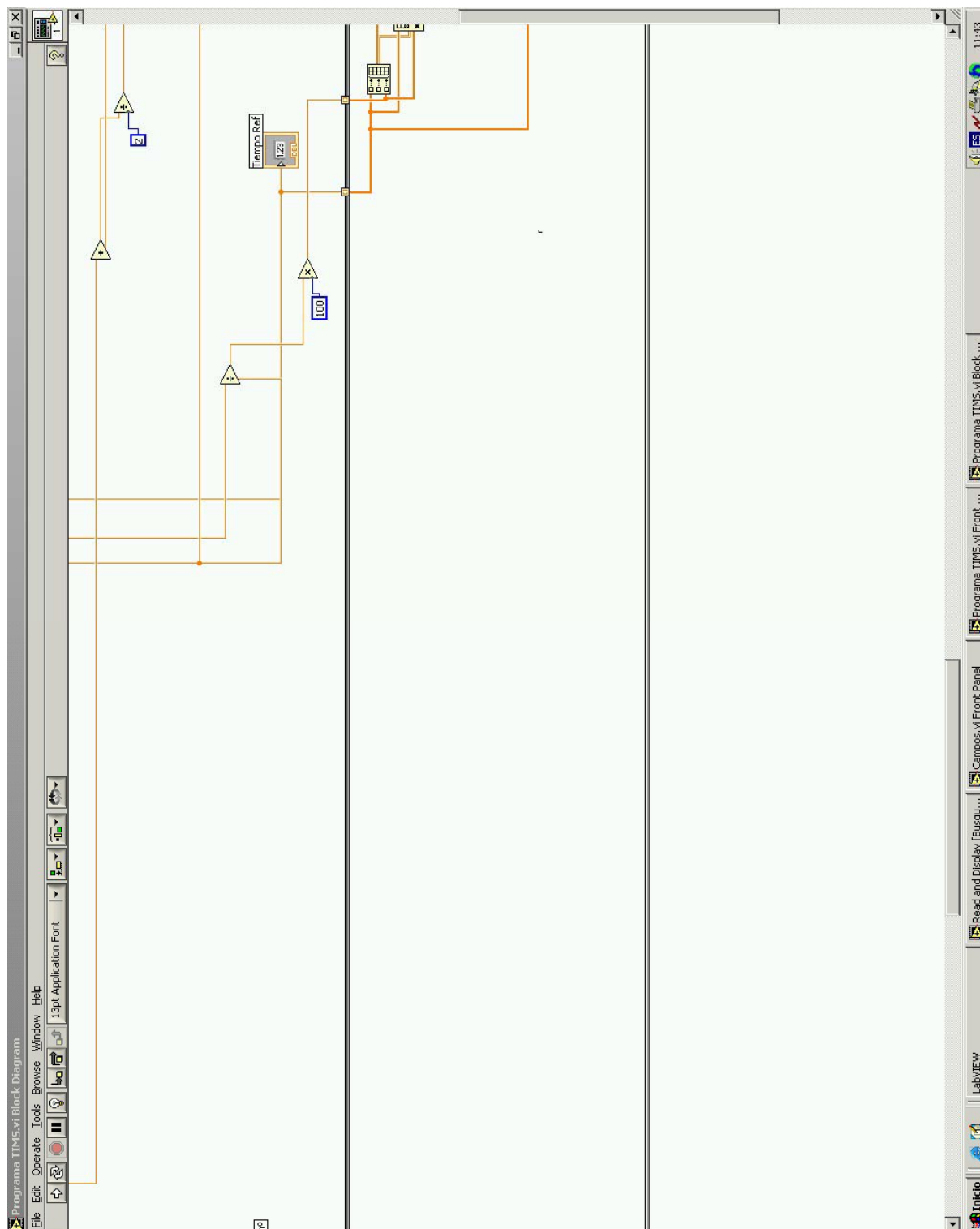


Figura 55g. Diagrama de bloques del programa desarrollado en LabVIEW para el control y adquisición de datos en TIMS (B2).

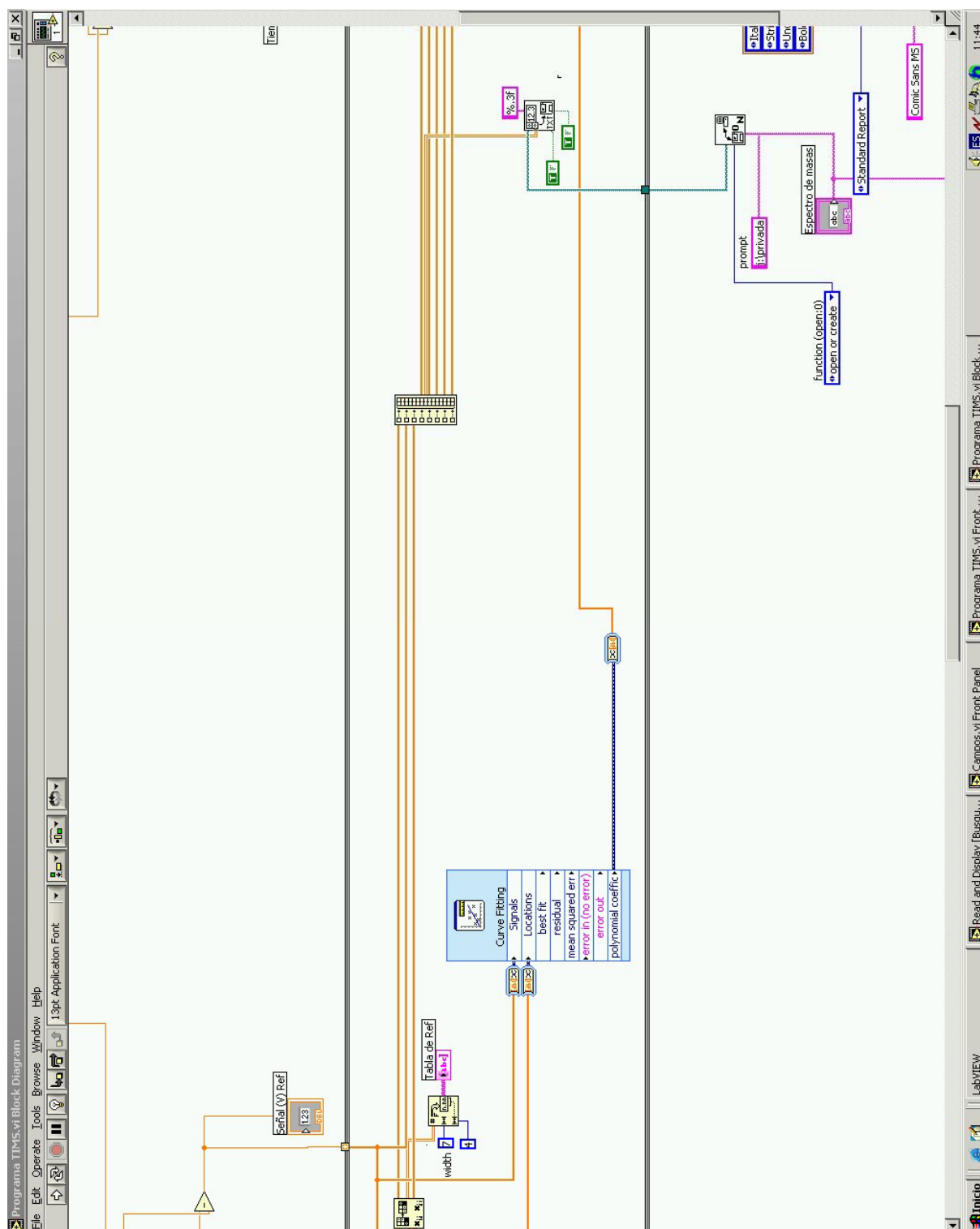


Figura 55h. Diagrama de bloques del programa desarrollado en LabVIEW para el control y adquisición de datos en TIMS (C2).

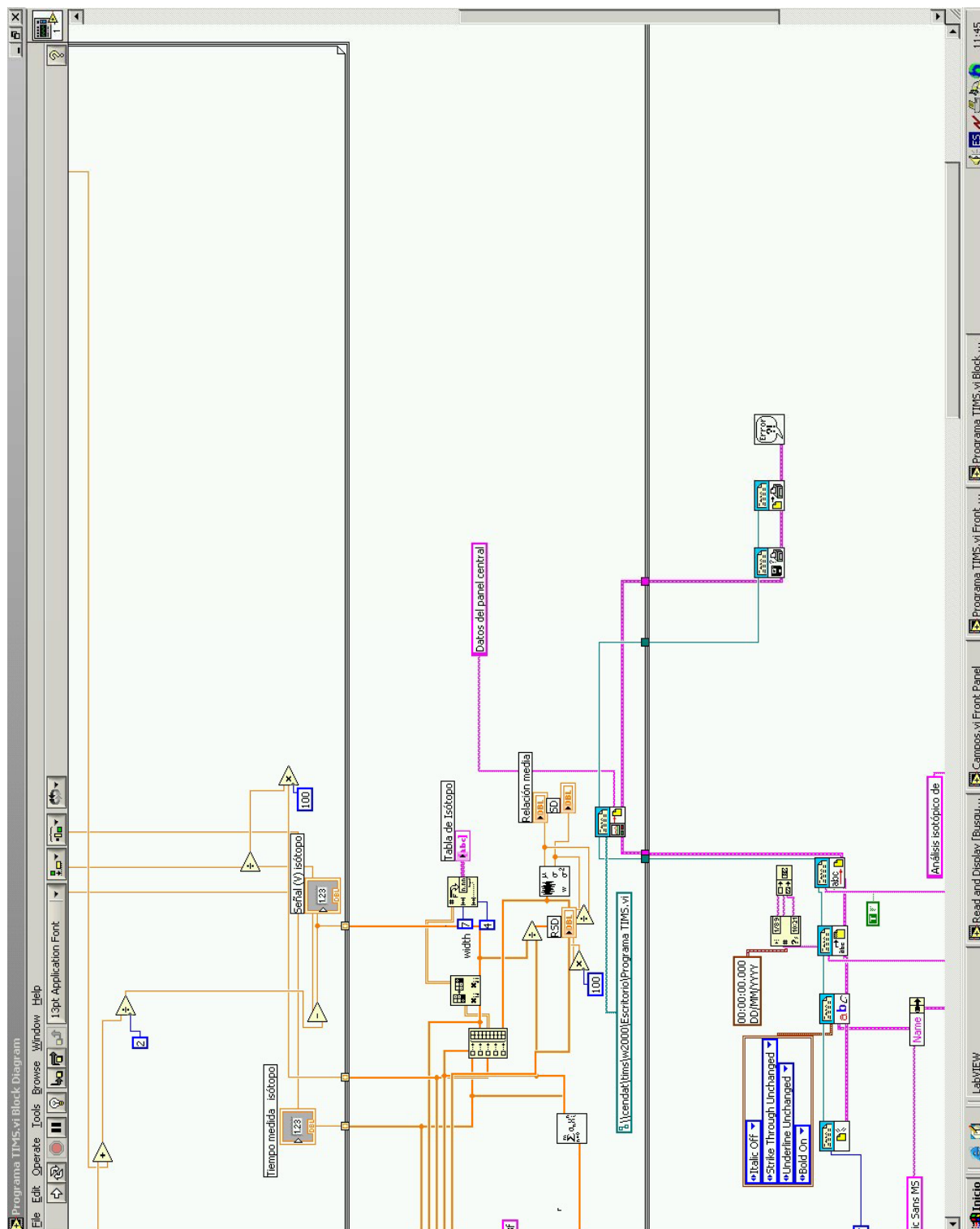


Figura 55i. Diagrama de bloques del programa desarrollado en LabVIEW para el control y adquisición de datos en TIMS (D2).

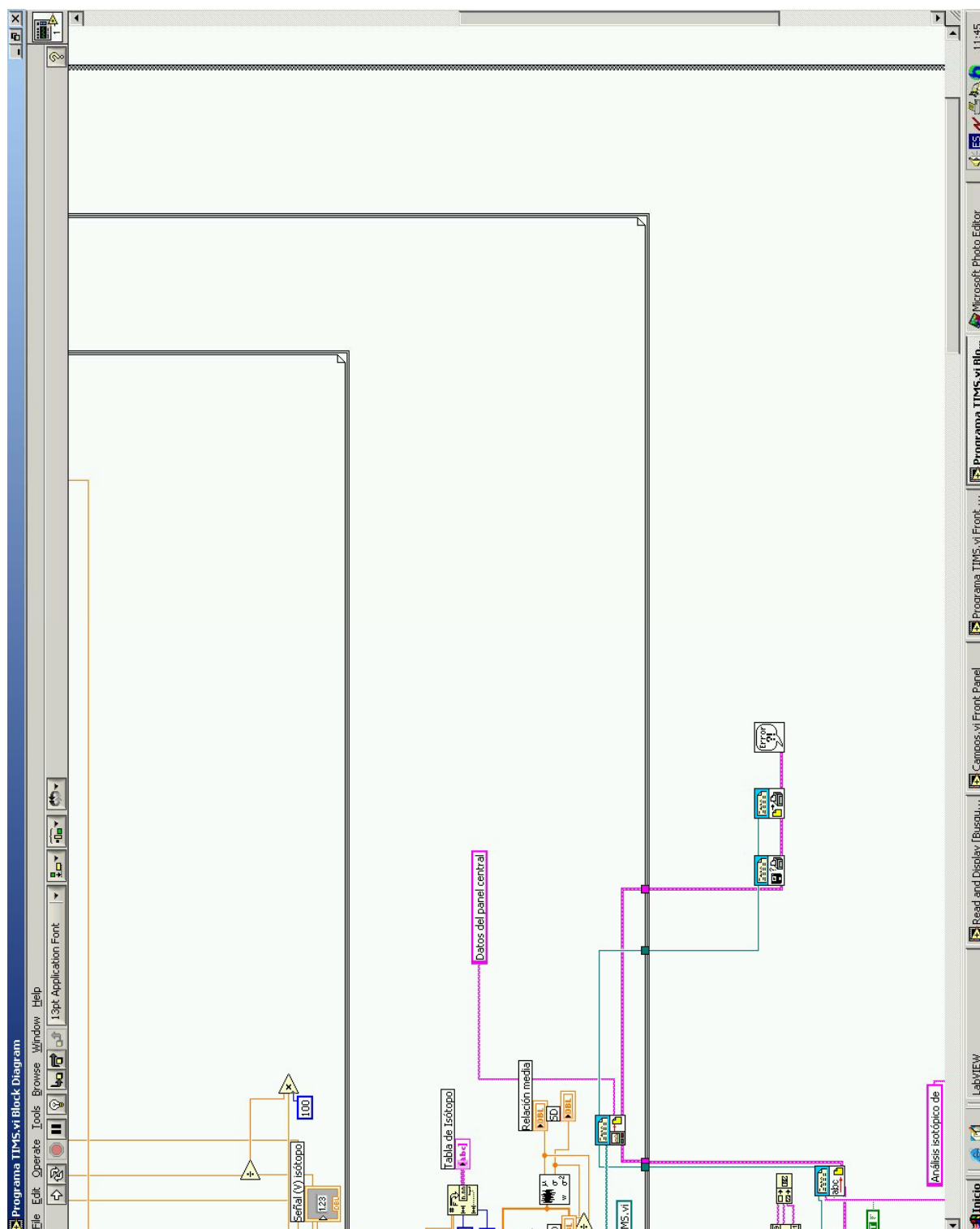


Figura 55j. Diagrama de bloques del programa desarrollado en LabVIEW para el control y adquisición de datos en TMS (E2).

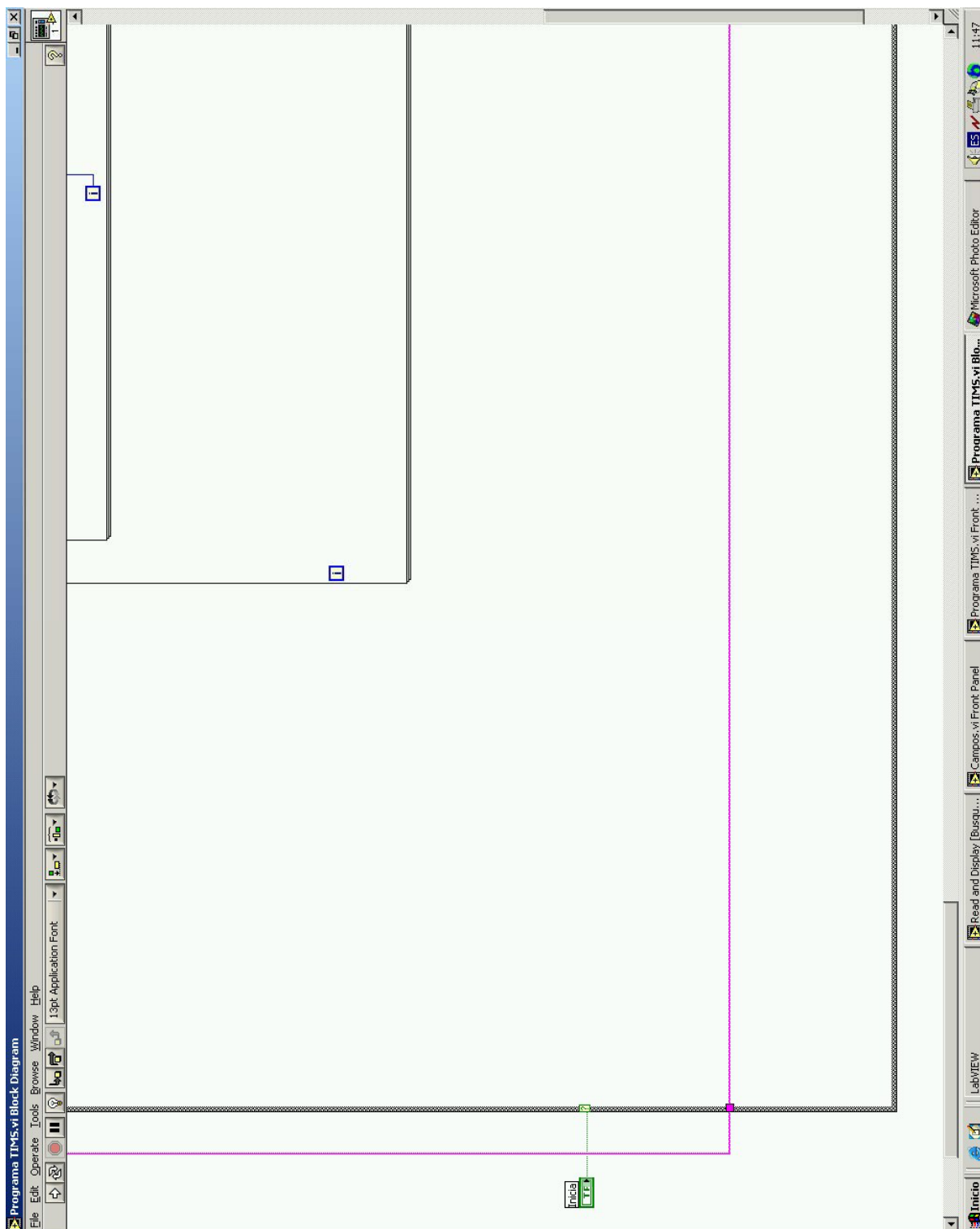


Figura 55k. Diagrama de bloques del programa desarrollado en LabVIEW para el control y adquisición de datos en TIMS (A3).

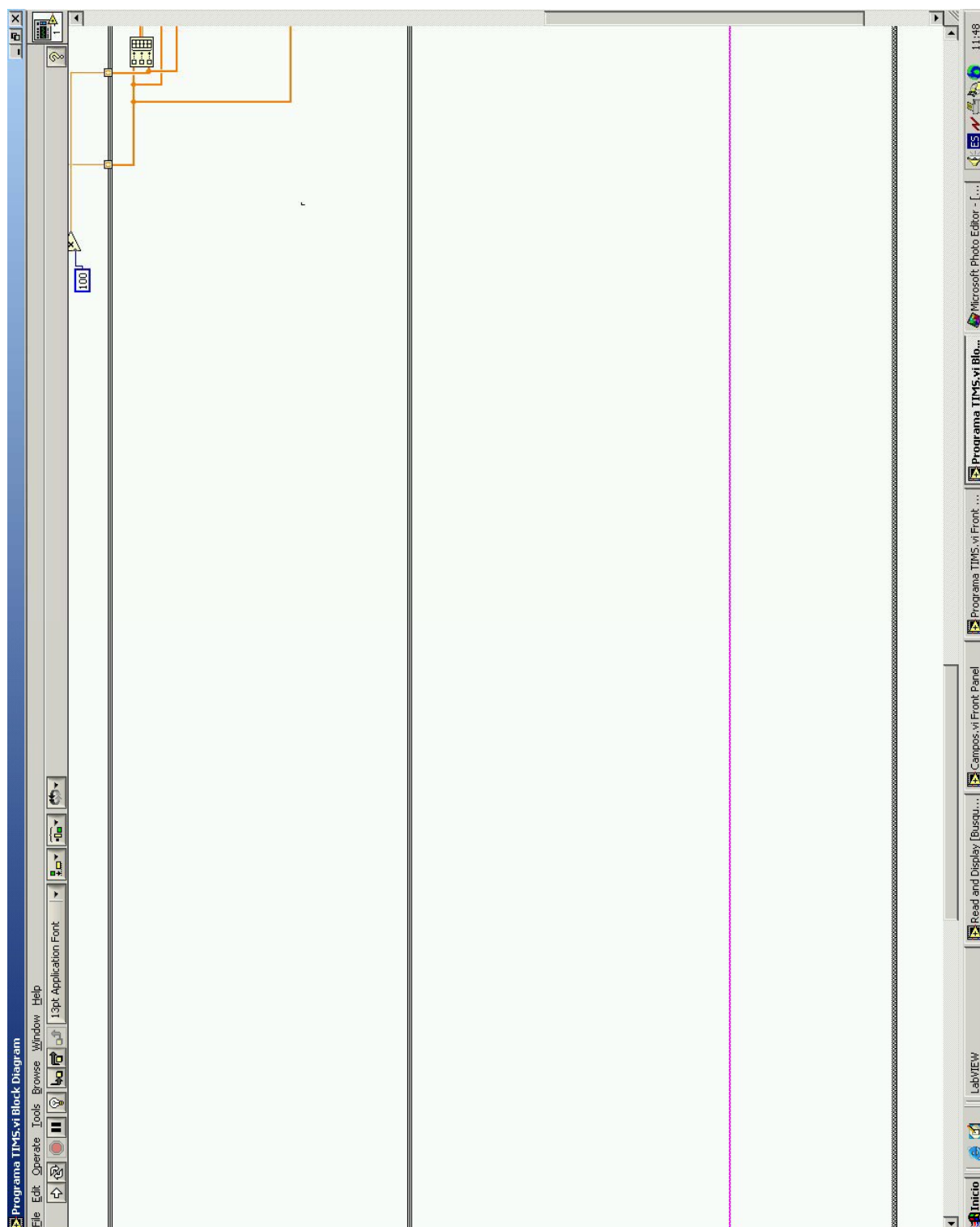


Figura 551. Diagrama de bloques del programa desarrollado en LabVIEW para el control y adquisición de datos en TMS (B3).

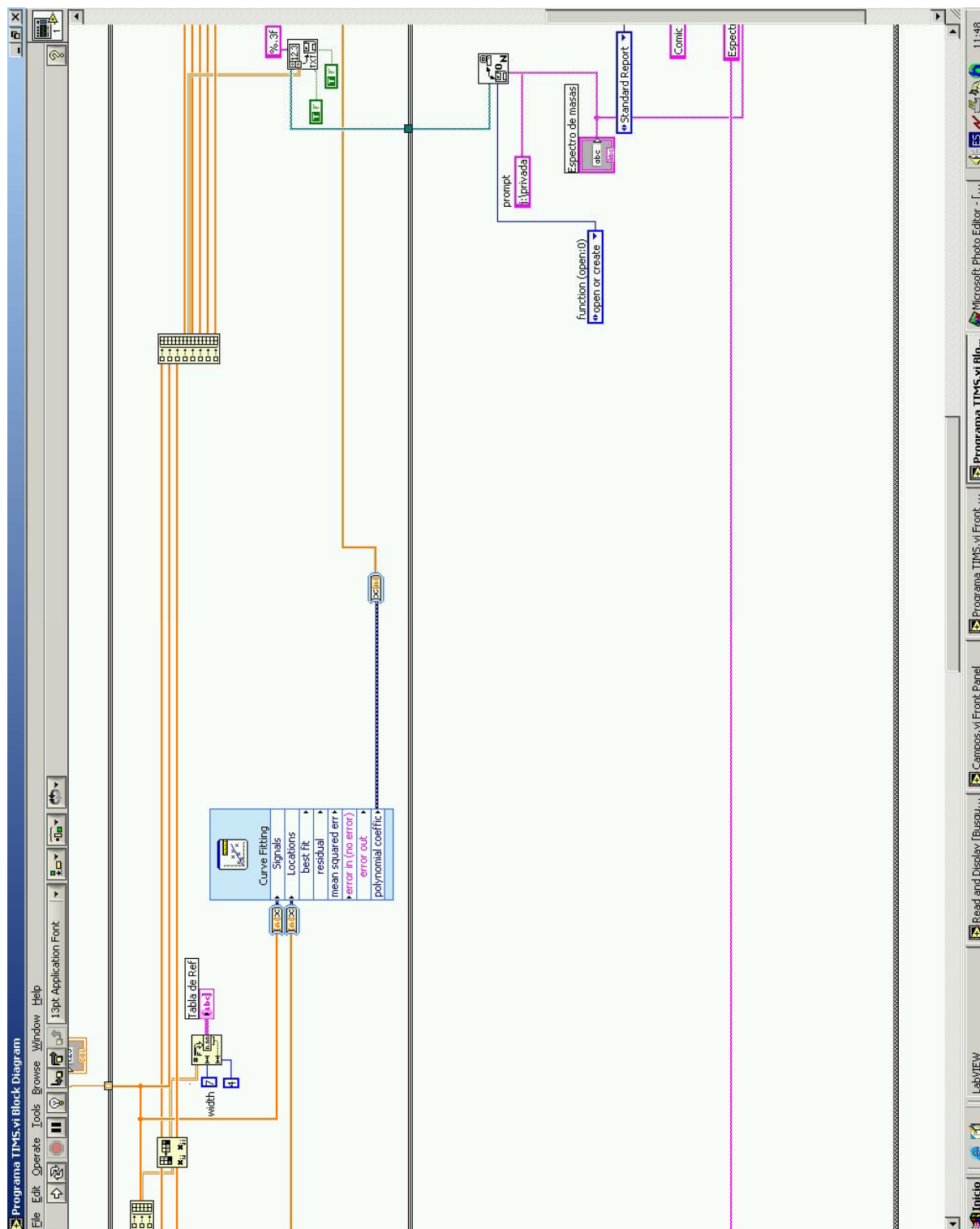


Figura 55m. Diagrama de bloques del programa desarrollado en LabVIEW para el control y adquisición de datos en TMS (C3).

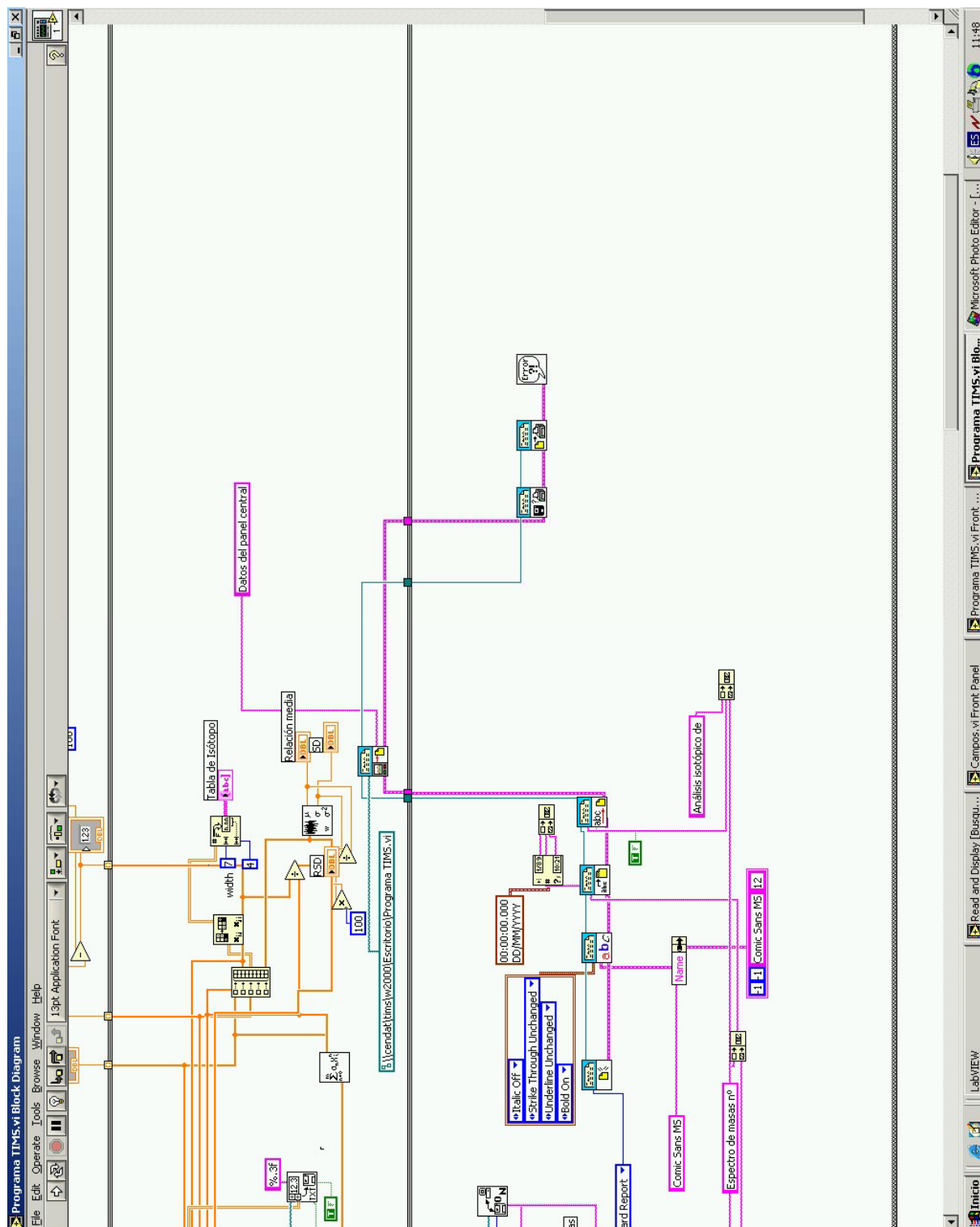


Figura 55n. Diagrama de bloques del programa desarrollado en LabVIEW para el control y adquisición de datos en TIMS (D3).

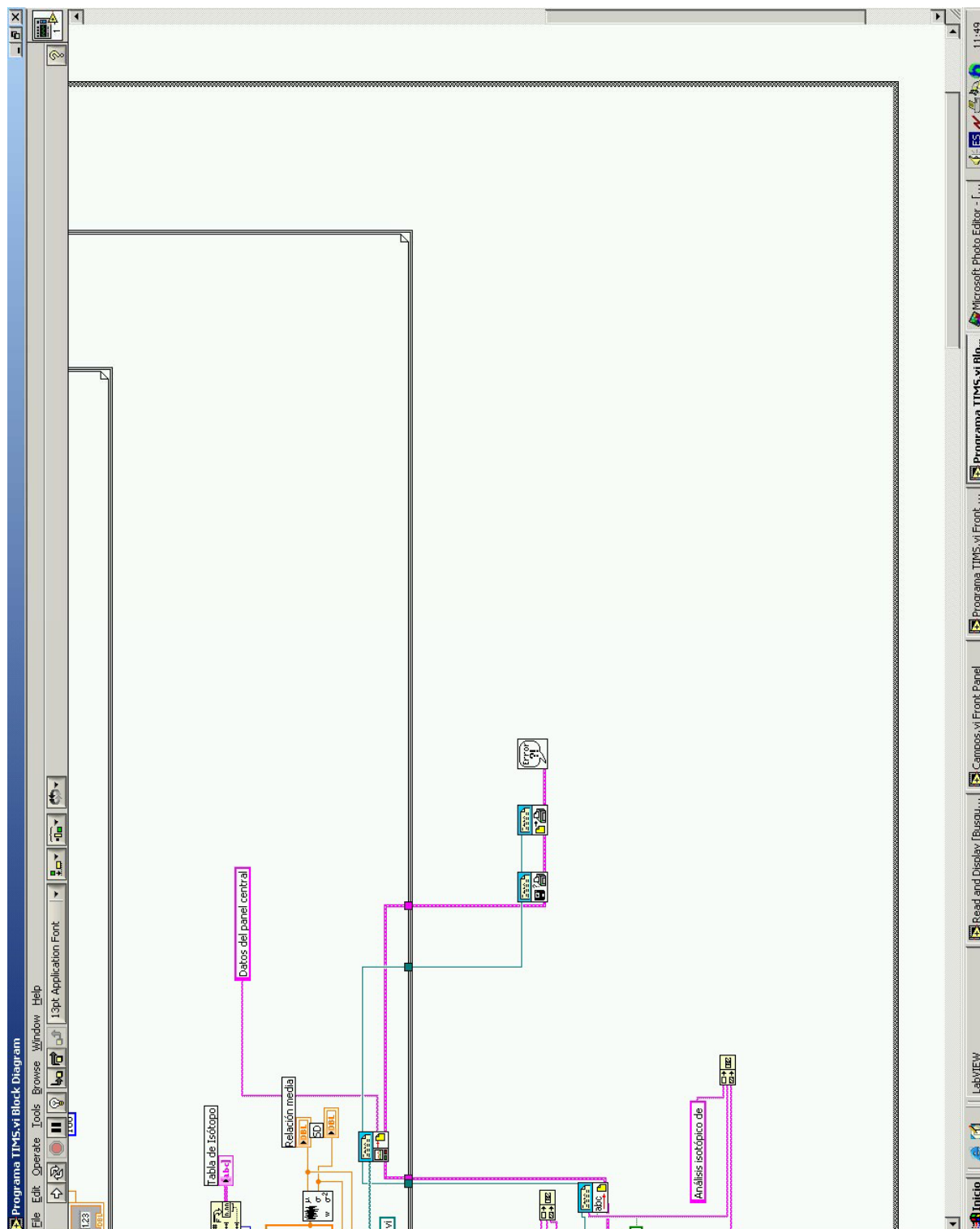


Figura 55ñ. Diagrama de bloques del programa desarrollado en LabVIEW para el control y adquisición de datos en TMS (E3).

ANEXO 2: PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES A CONGRESOS RELACIONADOS CON EL TEMA DE LA TESIS DOCTORAL

A continuación se presentan las publicaciones en revistas internacionales en relación con el tema de la Tesis Doctoral aceptadas hasta la fecha, así como las presentaciones a congresos más relevantes:

1. **Carolina Hernández González**, Alberto J. Quejido Cabezas, Marta Fernández Díaz. "Preconcentration and determination of rare-earth elements in iron-rich water samples by extraction chromatography and plasma source mass spectrometry (ICP-MS)". *Talanta* 68, 47-53 (2005).
2. D.M. Sánchez, A.J. Quejido, M. Fernández, **C. Hernández**, T. Schmid, R. Millán, M. González, M. Aldea, R. Martín, R. Morante. "Mercury and trace element fractionation in Almaden soils by application of different sequential extraction procedures". *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 381, 1507-1513 (2005).
3. **Carolina Hernández**, Marta Fernández, Alberto J. Quejido, Dolores M. Sánchez, Ramón Morante, Raúl Martín. "Isotope dilution - thermal ionisation mass spectrometric analysis for tin in a fly ash material". *Analytica Chimica Acta* 571, 279-287 (2006).
4. **C. Hernández**, M. Fernández, A.J. Quejido, L. Pérez del Villar, A. Gajate, V. Aceña. "Preliminary studies of lanthanides separation from samples of the surroundings of the Bangombé (Gabon) natural nuclear reactor". *Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIII*. Granada (España), Septiembre 2003, p. 680.
5. Alberto J. Quejido, Marta Fernández, Dolores M^a Sánchez, **Carolina Hernández**, Mar González, Montserrat Aldea, Ramón Morante, Raúl Martín, Thomas Schmid, Rocío Millán. "Distribution of mercury and trace elements in a soil profile from Almadén area". *7th International Conference on Mercury as a Global Pollutant*. Ljubljana (Eslovenia), Junio-Julio 2004.

6. C. Hernández, M. Fernández, A.J. Quejido. "Desarrollo de un programa informático de control y adquisición de datos en TIMS y su aplicación al análisis isotópico de gadolinio". *III Congreso Ibérico de Espectroscopía / XIX Reunión Nacional de Espectroscopía*. Las Palmas de Gran Canaria (España), Julio 2004, p. 62.
7. Carolina Hernández, Marta Fernández, Alberto José Quejido. "Distribution of rare earth elements (REEs) in bedrocks in the surroundings of the Bangombe (Gabon) natural nuclear reactor". *Euroanalysis XIII*. Salamanca (España), Septiembre 2004, p. PS1-150.
8. C. Hernández, M. Fernández, A.J. Quejido, D.M. Sánchez, R. Morante, R. Martín. "SI-traceable analysis of total tin in a fly ash material by isotope dilution - thermal ionisation mass spectrometry". *Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIV*. Amberes (Bélgica), Septiembre 2005, p. 273.
9. C. Hernández, E. Conde, M. Fernández, I. Higuera, A.J. Quejido. "Aplicación de la espectrometría de masas de ionización térmica con dilución isotópica (ID-TIMS) al análisis de europio en el término fuente del reactor nuclear natural de Bangombé (Gabón)". *III Reunión de la Sociedad Española de Espectrometría de Masas*. Oviedo (España), Septiembre 2006, p. 104.
10. Carolina Hernández, Estefanía Conde, Isabel Higuera, Marta Fernández, Dolores M. Sánchez, Alberto J. Quejido. "Distribution of Rare Earth Elements in farming soils by the application of a sequential extraction procedure and statistical multivariate analysis". *Euroanalysis XIV*. Amberes (Bélgica), Septiembre 2007.

Preconcentration and determination of rare-earth elements in iron-rich water samples by extraction chromatography and plasma source mass spectrometry (ICP-MS)

Carolina Hernández González*, Alberto J. Quejido Cabezas, Marta Fernández Díaz

*Unit of Mass Spectrometry and Geochemical Applications, Chemistry Division, Department of Technology,
CIEMAT, Avda. Complutense 22, 28040 Madrid, Spain*

Received 23 November 2004; received in revised form 28 March 2005; accepted 25 April 2005
Available online 25 May 2005

Abstract

A 100-fold preconcentration procedure based on rare-earth elements (REEs) separation from water samples with an extraction chromatographic column has been developed. The separation of REEs from matrix elements (mainly Fe, alkaline and alkaline-earth elements) in water samples was performed loading the samples, previously acidified to pH 2.0 with HNO_3 , in a 2 ml column preconditioned with 20 ml 0.01 M HNO_3 . Subsequently, REEs were quantitatively eluted with 20 ml 7 M HNO_3 . This solution was evaporated to dryness and the final residue was dissolved in 10 ml 2% HNO_3 containing $1 \mu\text{g l}^{-1}$ of cesium used as internal standard. The solution was directly analysed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), using ultrasonic nebulization, obtaining quantification limits ranging from 0.05 to 0.10 ng l^{-1} . The proposed method has been applied to granitic waters running through fracture fillings coated by iron and manganese oxy-hydroxides in the area of the Ratones (Cáceres, Spain) old uranium mine.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Rare-earth elements; Extraction chromatography; Waters; ICP-MS; Ultrasonic nebulization

1. Introduction

For over 30 years, rare-earth elements (REEs) have been successfully used to interpret many geochemical processes, including the evolution of earth's mantle and crust, magma genesis, sedimentary petrology and ore genesis [1–3]. More recently, REEs have been used to identify hydrogeochemical [4–11] and in-stream [12] processes. In addition, the increase of industrial applications of REEs has led to enhanced releases of REEs to the environment [13]. Furthermore, these elements have been recognized to be chemical analogues of some fission products and actinides present in nuclear spent fuel and have been widely used in the performance assessment of radioactive waste repositories [14,15]. Thus, light REEs (LREEs) are analogues of Am, Cm and Pu(III) [16].

Elucidation of the geochemical behaviour of REEs in a weathering environment has been hindered by the very low aqueous concentrations, which generally are less than $1 \mu\text{g l}^{-1}$ in surface and ground waters.

With the development of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) the determination of REE concentrations in water samples has become more routine. However, the detection of all the elements of this group in this type of samples usually requires a previous preconcentration step, since most of these elements are present in concentrations close to or below the detection limits of the analytical equipment. Without any preconcentration or separation step, detection limits for REEs are about $0.01\text{--}0.02 \mu\text{g l}^{-1}$ with an uncertainty of approximately 5% [17,18]. Higher sensitivity is reached using more efficient sample introduction systems, such as ultrasonic nebulizers [19]. For the analysis of granitic waters, those detection limits are usually too high, since the retention of REEs by some mineral phases present in such areas reduces the content of

* Corresponding author. Tel.: +34 913466563; fax: +34 913466121.

E-mail address: carolina.hernandez@ciemat.es
(C. Hernández González).

these elements below 10 ng l^{-1} . For this purpose, several methods have been proposed and used for preconcentration of REEs, according to the nature of the samples. These methods include co-precipitation [20,21], solvent extraction [22], ion exchange chromatography [23–25] and solid-phase extraction [26,27]. Some of them require neutral or low acidic media and are not suitable for such samples that contain important amounts of iron, manganese and other transition metals due to precipitation of hydroxides or concomitant effects.

Solid–liquid extraction, technique that has been commonly known as extraction chromatography in radioanalytical chemistry [28], has been successfully used as less time consuming, very reproducible and low blank method for the analysis of some heavy metals and radionuclides in water samples. Recently, it has been applied to REE preconcentration, combined with ion exchange chromatography and other extraction chromatographic materials [29–31].

In this paper, a one-step extraction chromatographic procedure based on the use of a commercially available solid-phase extraction column (HDEHP, di(2-ethylhexyl) orthophosphoric acid supported on an hydrophobic substrate) is proposed for the preconcentration of REEs from iron-rich water samples. With this method, an enrichment factor of 100 or even higher can be easily obtained.

2. Experimental

2.1. Reagents

All reagents were of analytical grade quality supplied by Merck (Darmstadt, Germany). Water with a resistivity of $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$, prepared using a Milli-Q system (Millipore, S.A., St. Quentin Yvelines, France), was used throughout.

Table 1

Operating conditions of ICP-MS measurements

Incident power (W)	1300
Reflected power (W)	<5
Coolant gas flow rate (l min^{-1})	15
Auxiliary gas flow rate (l min^{-1})	1.2
Nebulizer gas flow rate (l min^{-1})	0.90
Sample uptake rate (l min^{-1})	1.0
USN heater temperature ($^{\circ}\text{C}$)	130
USN cooler temperature ($^{\circ}\text{C}$)	–3
Channels per a.m.u.	18
Scans	6
Passes per scan	8
Dwell time (ms)	16

Water and acids were further purified by sub-boiling distillation, using a PTFE still (Berghof, Einingen, Germany).

Working standard solutions for instrumental calibration were prepared by serial dilution of 1000 mg l^{-1} stock standard solutions (Alfa, Johnson Matthey, Karlsruhe, Germany) just before use.

Extraction chromatographic materials, $\text{Ln}^{\text{®}}$ Resin columns ($100\text{--}150 \mu\text{m}$ particle size), were obtained from Eichrom Industries Inc. (Darien, IL, USA). This resin is based on the organophosphorous extracting agent HDEHP, di(2-ethylhexyl) orthophosphoric acid, dissolved in 0.1N nitric acid (0.3%, w/v) and supported on an inert polymeric substrate (40 wt%), Amberchrom CG-71 ms. These columns can be used only once due to the elimination of their extracting agent after the application of the preconcentration procedure.

All plasticware and glassware were soaked in 10% HNO_3 for at least 12 h before using and rinsed with sub-boiling water up to pH 6–7.

2.2. ICP-MS instrumentation

A quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer (Finnigan Mat SOLA, Bremen, Germany) coupled

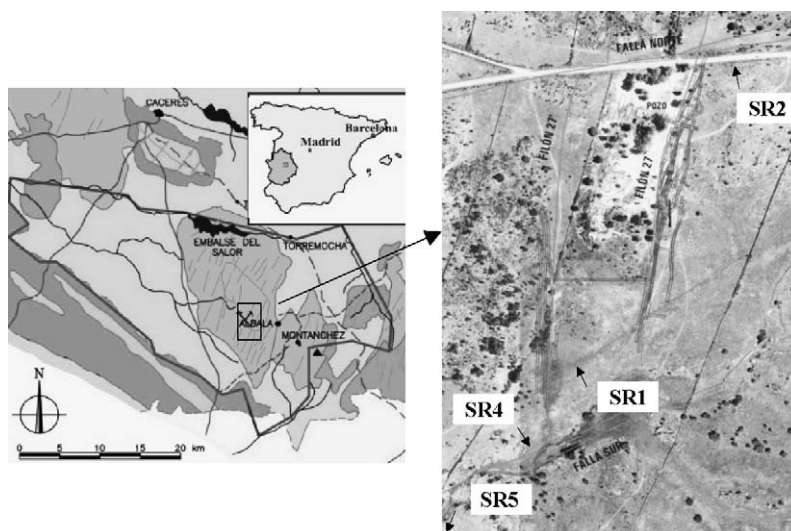


Fig. 1. Site map of Ratones mine and boreholes location.

Table 2
Characteristics of the studied boreholes

Borehole	Length/total depth (m)	Slope (°)	Stretch	Depth (m)
SR1	76.08/65.89	30	SR1-T1	50.11–76.08
SR2	79.19/74.41	20	SR2-T1	37.48–79.19
SR4	124.76/117.24	20	SR4-T3	0.0–36.98
SR5	500.88/500.88	0	SR5-T1	458.6–469.6
			SR5-T2	417.6–427.1
			SR5-T3	203.1–213.1
			SR5-T4	138.6–149.1
			SR5-T5	61.1–71.6

with a two-stages ultrasonic nebulizer (USN) U-6000 AT+ (CETAC Technologies Inc., Omaha, NE, USA) was used throughout. The sample was pumped to the USN via a Gilson Minipuls 3 (Villiers le Bel, France). External calibration, with cesium as internal standard, was used for the quantification of the rare-earth elements. Both plasma conditions and nebulizer parameters are summarized in Table 1.

2.3. Study site and description of the samples

The studied samples come from an old uranium mine (Ratones mine) located in the southern part of the Albalá Granitic Pluton (Cáceres, Spain). Two NNE–SSW subvertical quartz dykes were mined between 1955 and 1975, and the mine was finally restored in 1999. For this study, dykes were intersected by four boreholes (SR1, SR2, SR4 and SR5) between 65 and 500 m deep. Site map and boreholes description are given in Fig. 1 and Table 2, respectively.

Groundwater samples were collected from the bottom of several piezometers installed at different depths along the boreholes. Immediately after sampling the groundwaters were filtered using 0.45 μm filters and acidified to pH 2.0 with concentrated nitric acid, to avoid the precipitation of iron as $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and the possible co-precipitation of REEs.

The groundwaters in Ratones mine are poorly mineralized and have electric conductivities lower than 750 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Their pH is close to neutral and the waters range from magnesium bicarbonate-type to magnesium sulphate-type in the intersection with the mineralized dykes, and finally to sodium bicarbonate-type, which is considered as the most evolved end member with the longest

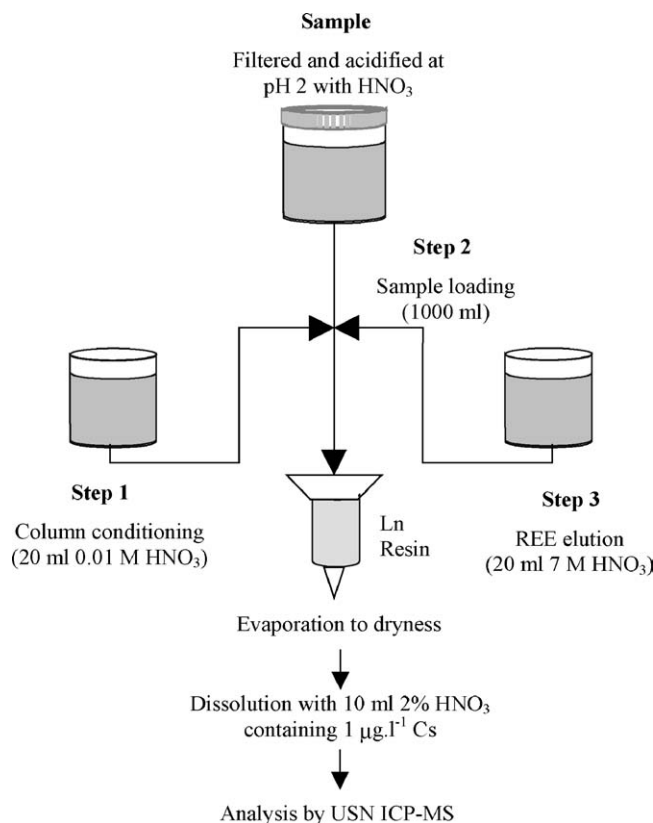


Fig. 2. Sample preconcentration scheme.

residence time (>16,000 years). Other physical and chemical characteristics of the groundwaters are shown in Table 3.

2.4. Sample preconcentration procedure

Fig. 2 shows the sample preconcentration general scheme. Columns were conditioned with 20 ml 0.01 M HNO_3 before use. Then 1000 ml of sample, previously adjusted to pH 2.0, were passed through the column with a constant flow rate of 1 ml min^{-1} . When the sample was completely loaded, rare-earth elements were eluted with 20 ml 7 M HNO_3 and collected in a PTFE vessel. The obtained solution was evaporated to dryness and the residue was dissolved in 10 ml 2% HNO_3 containing 1 $\mu\text{g l}^{-1}$ of Cs. This final solution was employed

Table 3
Main physical and chemical characteristics of groundwater samples in Ratones mine^a

Stretch	pH ^b	Eh (mV) ^b	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca	Mg	Na	K	Fe
SR1-T1	7.0	−200	243	7.9	41.7	35	26.3	21	2.8	16.1
SR2-T1	7.8	−190	64	5.4	13.7	3.3	5.9	21	1.1	0.63
SR4-T3	8.1	−310	178	7.8	170.3	36	34.3	43.7	2.2	15.8
SR5-T1	7.9	−300	314	18	1.6	7	5	110	2.9	0.09
SR5-T2	7.8	−280	321	26	8.9	7.2	7.2	115	2.8	0.13
SR5-T3	7.9	−280	273	13	2.1	9.3	6.9	88	2.4	0.06
SR5-T4	7.7	−130	186	11	9	16	9.9	39	3.7	<0.03
SR5-T5	7.1	−38	178	11	1.6	13	7.9	40	3.8	0.90

^a Results are given in mg l^{-1} unless indicated.

^b In situ measured parameters.

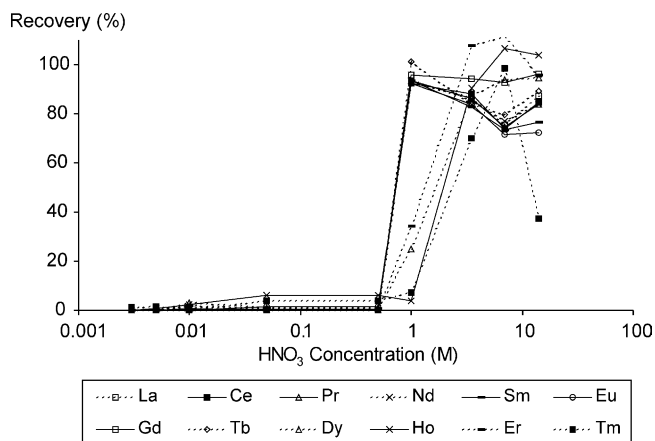


Fig. 3. Effect of acid concentration on total recovery.

to measure directly MREEs and HREEs (middle and heavy rare-earth elements, respectively), the less abundant REEs. For LREE analysis (light rare-earth elements), the most abundant REEs, the solution was diluted 10 times with a $1 \mu\text{g l}^{-1}$ Cs solution.

3. Results and discussion

3.1. Optimization of the chromatographic procedure

3.1.1. Effect of acid concentration

Extraction chromatography is strongly dependent of the pH of the solutions, due to the possibility of protonation of the organic ligands. This parameter is one of the most critical factors to take into account in the establishment of the experimental conditions of the method. In order to find the optimum pH conditions for the preconcentration and separation of the REEs, several assays were carried out varying the acid concentration from 0.003 to 14 M. Experiments were performed per triplicate with synthetic REE solutions containing $1 \mu\text{g ml}^{-1}$ of each REE and are summarized in Fig. 3. Uncertainty of the obtained recoveries was around 2%.

As it can be seen, a quantitative retention of the REEs is observed with acid concentrations below 0.01 M (pH 2). Therefore, these conditions were selected to load the water samples onto the Ln[®] Resin column.

The maximum recovery for all the studied elements was achieved with 7 M HNO₃, and a higher concentration of acid does not produce a significant enhancement on the efficiency of the process.

3.1.2. Effect of eluent flow rate

All the solutions were loaded in the columns using a Gilson peristaltic pump and PTFE tubings. The bottom of the columns was also connected to the pump in order to keep a constant flow rate. The effect of this parameter on the adsorption and desorption mechanisms was also studied. The flow rate was varied from 1 to 5 ml min^{-1} and better results were obtained at low flow rates. A flow rate of 1 ml min^{-1} is recommended for both REE retention and elution steps.

3.2. Matrix effects on chromatographic separation

Matrix effects in the separation efficiency of the process were evaluated carrying out several experiments with mineral natural water of similar composition and characteristics to the studied groundwater samples, spiked with different concentrations of REEs.

Two hundred and fifty millilitres of commercial granitic mineral water (Fontvella[®], Sant Hilari Sacalm, Gerona, Spain) were spiked with REEs, ranging from 5 to 5000 ng (for LREEs, the more abundant) and from 0.08 to 250 ng (for HREEs, the less abundant). The addition was carried out taking into account REE abundances in C1 chondrite [32].

The standard addition method presents a well-defined straight line for all the elements, as indicated in Table 4. These linear relations indicate the absence of relevant matrix effects of the main constituents of the samples, probably due to the high grade of selectivity this resin has for the REEs.

Table 4
Linear regression parameters for REE standard additions to Fontvella[®] mineral water

Element	Slope	Intercept	Correlation coefficient	Estimated content (ng l^{-1})
La	1.022 ± 0.018	9.2 ± 2.0	0.9994	8.9 ± 2.0
Ce	1.051 ± 0.020	17.5 ± 4.4	0.9993	16.4 ± 4.4
Pr	1.087 ± 0.018	1.73 ± 0.41	0.9994	1.57 ± 0.39
Nd	1.099 ± 0.016	8.3 ± 1.8	0.9996	7.5 ± 1.7
Sm	1.114 ± 0.012	1.86 ± 0.28	0.9998	1.66 ± 0.26
Eu	1.210 ± 0.018	0.57 ± 0.10	0.9996	0.468 ± 0.089
Gd	1.104 ± 0.020	1.15 ± 0.22	0.9994	1.03 ± 0.21
Tb	0.883 ± 0.081	0.56 ± 0.22	0.9917	0.59 ± 0.29
Dy	1.304 ± 0.018	0.65 ± 0.21	0.9996	0.49 ± 0.16
Ho	0.80 ± 0.13	0.44 ± 0.27	0.9740	0.44 ± 0.39
Er	0.995 ± 0.049	0.69 ± 0.20	0.9976	0.68 ± 0.23
Tm	0.951 ± 0.080	0.091 ± 0.055	0.9930	0.088 ± 0.063

Table 5
Lower and higher concentrations of the calibration solutions

Element	Lower concentration (ng ml ⁻¹)	Higher concentration (ng ml ⁻¹)
La	2.50	50.0
Ce	5.00	100.0
Pr	0.50	10.0
Nd	2.50	50.0
Sm	0.50	10.0
Eu	1.25	25.00
Gd	2.50	50.00
Tb	0.50	10.00
Dy	2.50	50.00
Ho	0.375	7.50
Er	0.75	15.00
Tm	0.125	2.50

3.3. Instrumental calibration

Due to the different range of expected concentrations for each rare-earth element, higher for LREEs and lower for HREEs, external calibration of the instrument was carried out taking into account C1 chondrite normalized concentrations. Thus, a set of five standard solutions has been prepared from 1000 mg l⁻¹ monoelemental stock solutions, being the lower and higher contents of REEs as detailed in Table 5.

3.4. Analytical figures of merit

Instrumental quantification limits for each REE, using the above-mentioned instrumental calibration, are closely related to the abundance of the measured isotopes (see Table 6). Thus, for monoisotopic REEs, such as Pr, Tb, Ho and Tm, or those with a remarkable abundant isotope, such as La and Ce, the quantification limit was set to 5 ng l⁻¹. For those with a complex isotopic pattern, with several and low abundant isotopes, such as Nd, Sm, Gd, Dy and Er, the instrumental quantification limit was set to 10 ng l⁻¹.

Considering a 100-fold preconcentration procedure (1000 ml of water sample were passed through the column

Table 6
REE measured isotopes and its isotopic abundance [33]

Element	Measured isotopes (natural abundance %)
La	139 (99.91)
Ce	140 (88.45)
Pr	141 (100)
Nd	143 (12.18), 145 (8.3), 146 (17.19)
Sm	147 (15.0)
Eu	151 (47.8), 153 (52.2)
Gd	157 (15.65)
Tb	159 (100)
Dy	163 (24.9)
Ho	165 (100)
Er	166 (33.6)
Tm	169 (100)

Table 7
Reproducibility of the measurements

Element	Average (ng l ⁻¹)	S.D. (ng l ⁻¹)	R.S.D. (%)
La	18.7	1.3	6.9
Ce	24.2	1.1	4.6
Pr	9.8	0.53	5.4
Nd	31.7	2.7	8.6
Sm	9.6	1.2	13
Eu	1.90	0.19	10
Gd	6.63	0.51	7.7
Tb	1.01	0.18	18
Dy	15.0	1.2	7.7
Ho	6.20	0.86	14
Er	17.3	1.3	7.3
Tm	4.15	0.29	7.0

and REEs were collected in 10 ml final volume at the end of the process), the quantification limits for the samples were 0.05 and 0.10 ng l⁻¹ for monoisotopic and polyisotopic elements, respectively.

Six replicates of the commercial granitic mineral water were analysed in order to check the reproducibility of the procedure (Table 7). Relative standard deviations below 10% have been found for REE concentrations above 1.0 ng l⁻¹.

Table 8
Analysis of certified reference materials

Element	PPREE1		SCREE1	
	Certified value [34]	Obtained value	Certified value [34]	Obtained value
La	80.4/5.9	79.1 (2.3)	9.85/0.73	9.79 (0.46)
Ce	161/8	159.4 (5.6)	24.6/2.2	24.2 (1.3)
Pr	21.2/1.3	20.9 (1.9)	4.29/0.28	4.22 (0.19)
Nd	92.3/5.7	91.9 (5.3)	22.1/0.9	21.8 (0.4)
Sm	20.3/1.5	19.9 (2.1)	6.71/0.31	6.69 (0.21)
Eu	5.95/0.48	5.58 (0.47)	1.47/0.07	1.44 (0.05)
Gd	23.8/1.7	23.3 (2.6)	8.21/0.65	8.14 (0.31)
Tb	3.65/0.33	3.71 (0.41)	1.34/0.07	1.37 (0.06)
Dy	22.0/0.7	21.5 (0.3)	8.10/0.34	8.01 (0.24)
Ho	4.43/0.09	4.36 (0.07)	1.61/0.06	1.58 (0.06)
Er	11.9/0.4	11.7 (0.2)	4.35/0.21	4.25 (0.19)
Tm	1.48/0.05	1.42 (0.04)	0.582/0.023	0.59 (0.02)

Certified values are indicated as MPV (most probable value)/MAD (mean average deviation). All results are expressed in µg l⁻¹.

3.5. Validation of the analytical method

In order to check the accuracy of the obtained results after the application of the proposed method, four aliquots of 25 ml of two certified reference materials (PPREE1 and SCREE1, supplied by the U.S. Geological Survey, Denver, Colorado) were treated following the above-mentioned protocol. The high content of REEs in both reference materials and their limited volume made necessary to reduce the sample volume, without changing any other condition of the method.

Analytical results for both reference materials are detailed in [Table 8](#), expressed as the average of the four replicates. Standard deviations of the replicates are indicated between parentheses.

A very good agreement is observed between recommended and obtained values, even taking into account the high concentration of REEs in these certified reference materials.

3.6. Application of the preconcentration scheme to groundwaters samples

Groundwaters in the surroundings of Ratones U-mine have a very low REE content, indicating the granitic nature of the site. Results of REE analysis are shown in [Table 9](#). Due to the sample volume needed for each analysis (1 l) and the limited amount of sample obtained from the boreholes, replicates could not have been performed.

The plot of the REE content of the samples previously normalized to C1 chondrite values [32] displays an important LREE enrichment relative to HREEs and a positive Eu-anomaly for samples SR2-T1 and SR5-T2 (Fig. 4). Thulium is not included in the figure because its concentration was below the detection limit in most of the samples, and its representation could only give rise to wrong conclusions about possible anomalies.

However, if data are normalized to reference granite of the studied area (Perdices) [35], a more pronounced positive Eu-anomaly is observed for all the samples (Fig. 5). Although an enrichment of La is still detected, this is the only element that shows a different behaviour, excluding Eu, compared

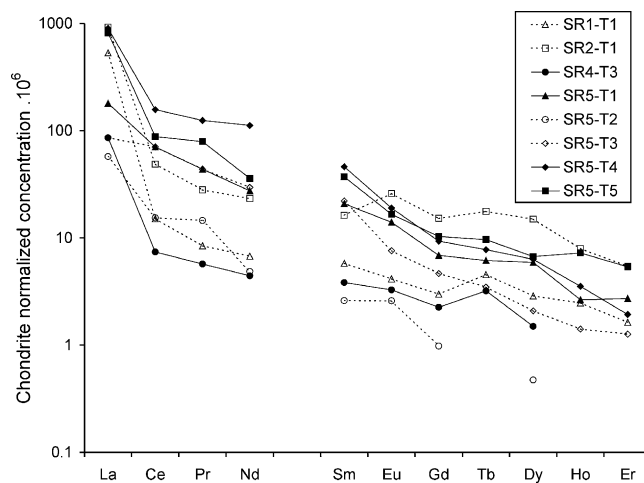


Fig. 4. Rare-earth element values for groundwater samples, normalized to C1 chondrite.

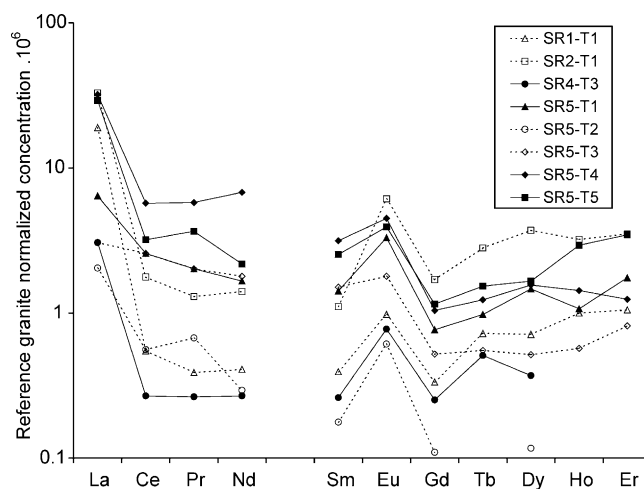


Fig. 5. Rare-earth element values for groundwater samples, normalized to reference granite (Perdices type).

with the reference granite. The observed depletion for HREEs when the normalization is done with chondrite is not detected in this case. This fact can be explained by the presence of xenotime, which contains important amounts of HREEs, in

Table 9
Analytical results (in ng l^{-1}) for groundwater samples from Ratones mine (Spain)

[illegible]

the fracture fillings of the site [35]. However, the excess of La in these groundwater samples can only be explained by the high stability constants of lanthanum complexes with some inorganic anions present in the samples, mainly carbonates, due to the lower ionic radius of this element.

4. Conclusions

An easy method for separation of rare-earth elements from other constituents in iron-rich water samples has been developed and evaluated, obtaining preconcentration factors up to 100-fold.

The proposed method, based on the use of Ln[®] Eichrom columns, allows a direct treatment of water samples with high concentrations of transition metals (Fe, Mn, . . .), which can interfere in the separation and/or determination of REEs at sub-nanogram per litre levels. This procedure was performed under strong acid conditions for both sample loading and REE elution, avoiding the precipitation of such metals during the process.

The obtained results after the application of the method to certified reference materials indicate a very good accuracy, reliable reproducibility and quantification limits of few nanograms per litre. Furthermore, this procedure can be easily automated using a multiple-channels peristaltic pump, increasing the sample throughput of the analytical process.

The method has been applied to groundwater samples in the surroundings of an old U-mine (Ratones mine, Spain), providing REE profiles at different depths of the boreholes and valuable information about the behaviour of these elements in granitic sites. This information will be useful to better understand water–rock interactions.

Acknowledgements

The authors thank Dr. Verplanck, from the U.S. Geological Survey, for the supply of PPREE1 and SCREE1 standard reference water samples and Antonio Gajate for the careful ICP-MS analysis.

References

- [1] L.A. Haskin, T.P. Paster, in: K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring (Eds.), *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 3, North-Holland, New York, 1979, pp. 1–80.
- [2] S.M. McLennan, in: B.R. Lipin, G.A. McKay (Eds.), *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, vol. 21, Miner. Soc. Am. Rev. Min., 1989, pp. 169–200.
- [3] P. Henderson, *Rare Earth Element Geochemistry*, Elsevier, New York, 1984.
- [4] J.L. Banner, G.J. Wasserburg, P.F. Dobson, A.B. Carpenter, C.H. Moore, *Geochim. Cosmochim. Acta* 53 (1989) 383.
- [5] P.L. Smedley, *Geochim. Cosmochim. Acta* 55 (1991) 2767.
- [6] J.A. Fee, H.E. Gaudette, W.B. Lyons, D.T. Long, *Chem. Geol.* 96 (1992) 67.
- [7] K.H. Johannesson, W.B. Lyons, J.H. Fee, H.E. Gaudette, J.M. McArthur, *J. Hydrol.* 154 (1994) 271.
- [8] K.H. Johannesson, K.J. Steznach, V.F. Hodge, *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 (1997) 3605.
- [9] K.H. Johannesson, K.J. Steznach, V.F. Hodge, D.K. Kramer, X. Zhou, *Ground Water* 35 (1997) 807.
- [10] L.F. Auque, J.M. Tena, M.J. Gimeno, P. López Julián, A. Zamura, *Estud. Geol.* 50 (1994) 179.
- [11] M.J. Gimeno, L.F. Auque, P.L. López, J. Gómez, J. Mandado, *Estud. Geol.* 52 (1996) 11.
- [12] E.R. Sholkovitz, *Aquat. Geochem.* 1 (1995) 1.
- [13] K.J.M. Kramer, W.S. Dorten, H. van het Groenewoud, E. de Haan, G.N. Kramer, L. Monteiro, H. Muntau, Ph. Quevauviller, *J. Environ. Monit.* 1 (1999) 83.
- [14] W.C. Qeimer, J.C. Laur, J.C. Kutt, in: R.A. Baker (Ed.), *Contaminants and Sediments*, Ann Arbor Science Publisher, Ann Arbor, 1980, pp. 465–484.
- [15] K.B. Krauskopf, *Chem. Geol.* 55 (1986) 323.
- [16] N.A. Chapman, J.A.T. Smellie, *Chem. Geol.* 55 (1986) 167.
- [17] K.E. Jarvis, in: J.C.G. Bunzli, G.R. Choppin (Eds.), *Lanthanides Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*, Elsevier, New York, 1989, pp. 65–91.
- [18] V. Balaram, *Trends Anal. Chem.* 15 (1996) 475.
- [19] L. Halicz, I. Segal, O. Yoffe, *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 1579.
- [20] T.J. Shaw, T. Duncan, B. Schmetgen, *Anal. Chem.* 75 (2003) 3396.
- [21] M.J. Greaves, H. Elderfield, G.P. Klinkhammer, *Anal. Chim. Acta* 218 (1989) 265.
- [22] K. Benkhedda, H.G. Infante, E. Ivanova, F.C. Adams, *J. Anal. At. Spectrom.* 16 (2001) 995.
- [23] P. Möller, P. Dulski, J. Luck, *Spectrochim. Acta B* 47 (1992) 1379.
- [24] N.M.P. Moraes, H.M. Shihomatsu, *J. Chromatogr. A* 679 (1994) 387.
- [25] W. Zhu, E.W.B. de Leer, M. Kennedy, G.J.F.R. Alaerts, *Fresenius J. Anal. Chem.* 360 (1998) 74.
- [26] K. Hennebrüder, R. Wennrich, J. Mattusch, H.-J. Stärk, W. Engewald, *Talanta* 63 (2004) 309.
- [27] R. Kala, J.M. Gladis, T. Prasada Rao, *Anal. Chim. Acta* 518 (2004) 143.
- [28] E.P. Horwitz, Extraction chromatography of actinides and selected fission products: principles and achievement of selectivity, in: *Proceedings of International Workshop on the Application of Extraction Chromatography in Radionuclide Measurement*, IRMM, 9–10 November, Geel, Belgium, 1998.
- [29] C. Pin, J.F. Santos Zalduegui, *Anal. Chim. Acta* 339 (1997) 79.
- [30] H. Minowa, M. Ebihara, *Anal. Chim. Acta* 498 (2003) 25.
- [31] C. Pin, S. Joannon, *Talanta* 57 (2002) 393.
- [32] N.M. Evensen, P.J. Hamilton, P.K. O’Nion, *Geochim. Cosmochim. Acta* 42 (1978) 1199.
- [33] J.R. De Laeter, J.K. Böhlke, P. De Bièvre, H. Hidaka, H.S. Peiser, K.J.R. Rosman, P.D.P. Taylor, *Pure Appl. Chem.* 75 (2003) 683.
- [34] P.L. Verplanck, R.C. Antweiler, D.K. Nordstrom, H.E. Taylor, *Appl. Geochem.* 16 (2001) 231.
- [35] B.P. Buil Gutierrez, Ph.D. Thesis, Universidad de La Coruña, 2003.

D. M. Sánchez · A. J. Quejido · M. Fernández
C. Hernández · T. Schmid · R. Millán
M. González · M. Aldea · R. Martín · R. Morante

Mercury and trace element fractionation in Almaden soils by application of different sequential extraction procedures

Received: 30 September 2004 / Revised: 23 December 2004 / Accepted: 17 January 2005 / Published online: 5 April 2005
© Springer-Verlag 2005

Abstract A comparative evaluation of the mercury distribution in a soil sample from Almaden (Spain) has been performed by applying three different sequential extraction procedures, namely, modified BCR (three steps in sequence), Di Giulio–Ryan (four steps in sequence), and a specific SEP developed at CIEMAT (six steps in sequence). There were important differences in the mercury extraction results obtained by the three procedures according to the reagents applied and the sequence of their application. These findings highlight the difficulty of setting a universal SEP to obtain information on metal fractions of different mobility for any soil sample, as well as the requirement for knowledge about the mineralogical and chemical characteristics of the samples. The specific six-step CIEMAT sequential extraction procedure was applied to a soil profile (Ap, Ah, Bt1, and Bt2 horizons). The distribution of mercury and major, minor, and trace elements in the different fractions were determined. The results indicate that mercury is mainly released with 6 M HCl. The strong association of mercury with crystalline iron oxyhydroxides, present in all the horizons of the profile, and/or the solubility of some mercury compounds in such acid can explain this fact. Minor mercury is found in the fraction assigned to oxidizable matter and in the final insoluble residue (cinnabar).

Keywords Mercury fractionation · Sequential extraction · Leaching · Soils

Introduction

The Almaden district in central Spain contains the largest mercury concentration in the world, accounting

for about a third of the known global mercury resources [1]. Mercury deposits are located in an intensely fractured and metamorphosed Silurian Devonian complex of sub-vertical argillites and quartzites [2]. Mercury has been exploited there since the Celtic and Roman times until 1999 when the mine was finally closed. Besides the volcanic sedimentary origin of mercury, further soil depositions of this heavy metal were due to mining, metallurgical activities, and airborne emissions [3] carried out in the area over the past millennia. High total mercury levels (20–100 ppm) have been measured in soil samples from Almaden [4] and these therefore represent a risk to the environment, human health, and the agricultural use of the land.

Mineralogical and chemical characteristics of soils are important factors in heavy metal fixation reactions. Clays are extremely important in adsorption reactions because of their high cation exchange capacity (CEC). In addition, soils with high contents of humus or other organic matter also exhibit good exchange capacity. The type of clay mineral present is also an important factor. Many sorption reactions take place at the surface of iron and aluminium hydroxides and oxyhydroxides, and therefore the iron and aluminium content of soils becomes an essential factor governing the ability of a soil to achieve heavy metal immobilization [5].

In order to assess (bio)availability and toxicity and to develop strategies for decontamination it is necessary to evaluate mercury distribution–fractionation in these soils. Even though the retention and accumulation of Hg in soils depends highly on its chemical form, the mobility of mercury may also be controlled by the physical-chemical transport of the mobile phase (soil water) and the soil properties (pH, CEC, mineral composition, soil texture, organic matter, etc.). Mercury can be retained by clay minerals, oxides, and organic matter. In alkaline soils, mercury will precipitate with carbonate and hydroxide to form a stable solid phase. HgCl_2 is formed at lower pH values and high chloride concentration. Divalent mercury also will form complexes with soluble

D. M. Sánchez (✉) · A. J. Quejido · M. Fernández
C. Hernández · T. Schmid · R. Millán · M. González
M. Aldea · R. Martín · R. Morante
CIEMAT, Avda Complutense 22,
28040 Madrid, Spain
E-mail: dm.sanchez@ciemat.es

organic matter, chlorides, and hydroxides that may contribute to its mobility [6].

The chemistry controlling contaminant mobility must be understood before remediation decisions are made. Sequential extraction procedures (SEPs) are frequently used to determine the partitioning of contaminants associated with different categories of soil constituents and to elucidate the transfer potential and thus the availability and mobility according to the extractability by various solvents operationally defined.

Different extraction procedures for soils and sediments developed in this context lead to limited comparison of the results of individual laboratories. Standardization studies performed in the framework of the Standards, Measurement and Testing (SM&T) Program of the European Union resulted in a three-step SEP (BCR EUR 14763 EN) —the so-called BCR protocol [7, 8]— recommended for the study of heavy metals distribution in sediment samples. However, mercury was not included among the elements investigated in the range of standardization tests. A modified BCR procedure was established after a systematic study of the potential sources of uncertainty in the previous BCR procedure [9] and was later applied to mercury for assessing mobility in sediments [10].

This paper compares the results of mercury fractionation on soils from Almaden by using a specific SEP developed at CIEMAT [11] and two protocols, Di Giulio and Ryan [12] and modified BCR [10], previously applied to studies about metal distribution in solid samples. A detailed chemical and mineralogical characterization of the different horizons of a selected profile (Ap, Ah, Bt1 and Bt2 horizons) was performed, and the distribution of mercury and other soil constituents using the specific CIEMAT six-step SEP is also discussed.

Experimental

Study site and description of the samples

The soil profile belongs to an experimental plot sited in the proximity of the Almadenejos village (Ciudad Real, Spain). This area, situated at 500-m a.s.l., is in the Central Iberian Zone which forms part of the Iberian Hercynian Massif and is characterized by the presence of deformed and metamorphosed detritic rocks as shale, sandstone, and quartzite. The Mediterranean conditions influence the flora, which is represented by dominant sclerophyllous formations, Mediterranean oaks, and cork trees, on siliceous bedrock [13]. The use of the area has been mainly pastureland where livestock could graze. The mining and roasting operations from the old metallurgical plant of Almadenejos was the source of mercury deposition from airborne emissions [3]. The specific area where the soil profiles have been studied consists of a rectangular 5×15-m plot and lies on the lower slope of a depression. The soil profile was situated on the extreme ends of the plot at a maximum distance

apart. The soil is classified as a Mollic Haploxeralf according with the USDA soil taxonomy [14]. A soil profile has been surveyed and five samples at intervals from the surface to a depth of 115 cm have been acquired and air-dried. An upper mineral A-horizon and an underlying mineral B-horizon could be established. The former horizon is divided into ploughed (Ap) and humic (Ah), and the latter is divided into three clay accumulation horizons (two of them Bt1 and one Bt2).

Apparatus

Total mercury contents in soil samples and in each individual extract of the SEP were determined by means of an advanced mercury analyzer (AMA) using thermal decomposition of the sample, amalgam formation, and atomic absorption measurement (AMA 254, FKV, Altec, Hungary). Since adequate certified reference materials with extractable mercury amounts are not yet available for the validation of the AMA measurements, the quantification of mercury in each fraction of the SEP was also performed by plasma source mass spectrometry with a SOLA ICP-MS system (Finnigan MAT, Bremen, Germany), using external calibration and Lu as internal standard.

Major, minor, and trace elements were analyzed by ICP-AES using a combined JY48& 38VHR spectrometer (Jobin Yvon, Longjumeau, France).

Reagents

All reagents used were of analytical grade quality supplied by Merck (Darmstadt, Germany). Water and acids were purified by sub-boiling distillation of the analytical grade reagents by using a PTFE system (Berghof, Enningen, Germany). Stock mercury standard solution (1,000 mg L⁻¹ in 5% HNO₃) was supplied by Alfa (Johnson Matthey, Karlsruhe, Germany). Working mercury standard solutions were prepared daily by dilution with 2% (v/v) sub-boiling nitric acid. Standard solutions and extracting agents were prepared with sub-boiling water. All glassware and plasticware was soaked in 10% HNO₃ for at least 12 h and rinsed with sub-boiling water up to pH 6–7 before use.

Procedures

The samples were sieved to separate the sub-2-mm-sized fraction. The samples were ground and homogenized with an agate mortar and sieved with a mesh to obtain a particle size <420 µm.

Physical and chemical characterization

Organic carbon content was measured by the Walkley–Black wet oxidized procedure [15, 16]. The particle size

analyses were done with a standard Bouyoucos hydrometer according to ASTM D422-63 [17].

Total mercury concentrations in soil samples were determined by means of an AMA analyser. Total metal contents were obtained by using the following procedure. Five hundred milligrams of the soil sample was transferred to a PTFE closed bomb and heated at 105°C overnight after the addition of 2 mL of aqua regia and 4 mL of concentrated HF. After cooling, concentrated HClO₄ was added and then evaporated to white fumes. Finally, the residue was transferred to a 50-mL polyethylene flask and diluted to volume with diluted nitric acid. This procedure was also applied to the final residue obtained after the application of SEPs. For mercury determination in this final residue, a portion of the digested solution was retained before the addition of HClO₄.

Extraction procedures

Five hundred milligrams of each sample was processed by duplicate using the three SEPs [10–12]. Samples and reagents were placed in propylene tubes and shaken with a mechanical end-over-end shaker at a speed of 30 ± 10 rpm to ensure continuous suspension of the mixture. After completion of the specific conditions of the stage, the mixture was centrifuged at 10,000 rpm for 30 min. The supernatant was transferred to a volumetric flask, acidified (HNO₃, pH < 2) if necessary, and diluted to volume before analysis. The residue was washed by adding 5 mL of sub-boiling water, shaking for 10 min with the end-over-end shaker, and centrifuged for 20 min at 10,000 rpm. The supernatant was decanted and discarded. The residue was then treated with the next reagent. The extracting agents and conditions for each step of the three SEPs are summarized in Table 1.

In the modified BCR procedure [10] an acetic acid solution was used to extract exchangeable, water-soluble forms, and carbonates. The next extraction step was performed with hydroxylamine hydrochloride to dissolve the metals bound to reducible oxides. The oxidizable organic/sulfide fraction was extracted with hydrogen peroxide (at pH 1.5) and ammonium acetate (pH 2.0). The final residue was treated using the procedure described above.

The second procedure described by Di Giulio and Ryan [12] divides the first step of the modified BCR procedure into two parts to obtain separately the water-soluble and exchangeable fraction by using H₂O and ammonium acetate as extracting agents, respectively. Moreover, this method includes a step to extract a humic and fulvic fraction with the addition of ammonium hydroxide.

The SEP developed at CIEMAT [11] consists of seven steps. This procedure includes the extraction of metals associated to crystalline oxyhydroxides and/or soluble compounds in 6 M HCl, performed before the oxidizable fraction step.

Table 1 Sequence of extracting agents and operationally defined fractions in the SEP

Modified BCR [10]			Di Giulio and Ryan [12]		CIEMAT [11]	
Fraction	Extracting agent	Fraction	Extracting agent	Fraction	Extracting agent	Fraction
Exchangeable, water-soluble, and carbonates	0.11 mol L ⁻¹ CH ₃ COOH	Water-soluble	H ₂ O	Water soluble	H ₂ O	Water soluble
Reducible	0.5 mol L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl (pH = 1.5, HNO ₃)	Exchangeable	1 mol L ⁻¹ CH ₃ COONH ₄	Exchangeable	1 mol L ⁻¹ NH ₄ Cl (pH = 7)	Exchangeable
Oxidizable	8.8 mol L ⁻¹ H ₂ O ₂ (pH = 1.5, HNO ₃) 1 mol L ⁻¹ CH ₃ COONH ₄ (pH = 2, HNO ₃)	Humic	1 mol L ⁻¹ NH ₄ OH	Carbonates	1 mol L ⁻¹ CH ₃ COONH ₄ (pH = 4.5 HNO ₃)	Carbonates
		Organic and sulfide	0.02 mol L ⁻¹ HNO ₃ 8.8 mol L ⁻¹ H ₂ O ₂ (pH = 1.5, HNO ₃) 1 mol L ⁻¹ CH ₃ COONH ₄ (pH = 2, HNO ₃)	Easily reducible	Tamm's solution (oxalic acid/ammonium oxalate, pH = 2.8)	Easily reducible
				Soluble in 6 M HCl Oxidizable	6 M HCl 8.8 mol L ⁻¹ H ₂ O ₂ (pH = 2, HNO ₃) 1 mol L ⁻¹ CH ₃ COONH ₄ (pH = 2, HNO ₃)	Soluble in 6 M HCl Oxidizable
Final residue	Aqua regia/HF	Final residue	Aqua regia/HF	Final residue	Aqua regia/HF	Final residue

Chemical analyses of all metallic elements except Hg were performed by ICP-AES, applying the matrix-matching method for the extracts of the SEP. Yttrium was used as internal standard. Mercury analysis was done with the amalgamator atomic absorption spectrometer described above.

Validation of AMA results

Quality control of mercury measurements in solid samples was achieved by analyzing a standard reference material (2711 Montana Soil NIST, $6.25 \pm 0.17 \mu\text{g g}^{-1}$).

In order to check the matrix effects due to the presence of high salt contents of the extracting agents, five sets of standard solutions, containing from 4 to $400 \mu\text{g L}^{-1}$, were prepared in each extracting solution and were measured by AMA and ICP-MS. Table 2 shows the regression parameters (intercept and slope) of ICP-MS and AMA results. The slope for all the extracting solutions is not statistically different from unity at the 95% confidence level. These data indicate that there are not significant matrix effects during AMA analysis in contrast to some previously reported [10].

Results and discussion

Comparison after application of three SEPs

The three SEPs have been applied to a soil from Almaden. This sample belongs to a Bt mineral horizon (35- to 70-cm deep) with a $20 \mu\text{g g}^{-1}$ total mercury content, characterized by a sandy loam texture. This

horizon has not been influenced by anthropogenic activities.

Mercury extracted in each step is shown in Table 3, expressed both as absolute values (in $\mu\text{g g}^{-1}$) and as a percentage of mercury content of the sample.

The obtained results show that the amounts of mercury in the water-soluble, exchangeable, and carbonate fractions were negligible in any of the studied procedures, which indicates that mercury is not easily available in this sample.

The application of modified BCR SEP indicates that mercury in this soil sample is mainly associated with residual (54%) and oxidizable (33%) fractions. The application of a weak reducing agent (0.5 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) caused a negligible effect on mercury mobility ($< 2\%$).

The results obtained by applying the Di Giulio SEP indicate that most of the mercury in this sample occurred in the final residue (77%) and in the oxidizable and organic sulfide (23%) fractions. These results are in agreement with the studies carried out in Almaden sediments by Rodriguez et al. [18] suggesting that mercury is associated with sulfides (probably as metacinnabar) or in the residual refractory phase (probably as red cinnabar).

Results from the CIEMAT SEP indicate that the percentage of the mercury extracted with 6 M HCl (82%) is exceptionally high with respect to the mercury removed in the other steps of this procedure and in relation to all the steps of the other two tested procedures. However, the previous use of Tamm's solution does not release any mercury, suggesting that there is no Hg bound to amorphous Al, Fe, and Mn oxyhydroxides. The high mercury content found in the 6 M HCl fraction can be explained by the strong binding capacity of crystalline Fe oxyhydroxides, as

Table 2 Comparison between ICP-MS and AMA results for the different extracting agents (\pm indicates the standard deviation of the estimates)

Reagent	0.11 M CH_3COOH	0.5 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$	1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	1 M NH_4Cl	Tamm's solution
Intercept	1.2 ± 2.4	0.8 ± 1.9	2.8 ± 2.9	1.1 ± 2.0	2.0 ± 3.2
Slope	1.01 ± 0.01	1.02 ± 0.01	1.04 ± 0.03	1.02 ± 0.02	1.04 ± 0.02

Table 3 Results of the extractable content of mercury obtained in the SEP tested

Modified BCR			Di Giulio and Ryan			CIEMAT		
Fraction	$\mu\text{g g}^{-1}$	%	Fraction	$\mu\text{g g}^{-1}$	%	Fraction	$\mu\text{g g}^{-1}$	%
Exchangeable, water-soluble, and carbonates	< 0.025	0	Water soluble	< 0.025	0	Water soluble	< 0.025	0
Reducible	0.34 ± 0.03	1.7	Exchangeable	0.1 ± 0.01	0.5	Exchangeable	< 0.025	0
Oxidizable	6.6 ± 0.1	33	Humic	0.18 ± 0.01	0.9	Carbonates	0.09 ± 0.02	0.4
			Organic and sulfide	4.6 ± 0.1	23	Easily reducible	< 0.025	0
						Soluble in 6 M HCl	16.4 ± 0.2	82
						Oxidizable	0.7 ± 0.1	3.5
Final residue	10.8 ± 0.1	54	Final residue	15.4 ± 0.2	77	Final residue	2.4 ± 0.2	12
Total recovery		88.7	Total recovery		101.4	Total recovery		107.9

has already been established [19, 20] and/or by the solubility of metacinnabar in 6 M HCl, as previously reported [21].

The use of 6 M HCl as reagent for the high release of Hg from the samples has been demonstrated to be more efficient than nitric acid at pH 1.5 as used in the modified BCR and Di Giulio methods; this could dissolve some Fe hydroxides. The effect of HCl concentration on goethite dissolution has been reported [11], and this mineral is only completely dissolved at HCl concentrations above 2 M.

The extracted amounts of mercury show a difference in the oxidizable fraction of the modified BCR procedure and in the organic and sulfide fraction of the Di Giulio procedure. This difference points out the lack of comparability between this two operationally defined steps even when the extracts were obtained by applying the same reagents and in both procedures the preliminary steps did not extract notable amounts of mercury. To explain these results, the previous steps must be taken into account. The significance of analytical results must always be related to the specific sequence of the extracting agents and not just with the operationally defined fraction. The previous Di Giulio step used 1 M NH_4OH , which involves a basic pH that could promote re-adsorption and redistribution processes.

On the other hand, the establishment of specific steps for amorphous and crystalline Fe oxyhydroxides in the CIEMAT SEP, not included in the modified BCR and Di Giulio SEP, makes the results obtained in the residual phases of the three methods not comparable. The high mercury content found in the final residues from the modified BCR and Di Giulio SEPs could erroneously be assigned to mercury sulfide and other resistant Hg compounds.

Application of the CIEMAT SEP to a soil profile from the Almaden area

Before the application of the CIEMAT SEP, physical and chemical analyses were carried out on the individual horizons from the selected soil profile, and the results are given in Tables 4 and 5. The results show that the total content of mercury in the selected profile ranged from 19 to $68 \mu\text{g g}^{-1}$. The high content of iron (ranging from 8.4 to 9.1% Fe_2O_3) in all the samples is remarkable.

Table 4 Main physical characteristics of the samples

	Ap	Ah	Bt1	Bt1b	Bt2
Depth (cm)	0–15	15–35	35–50	50–70	70–115
Clay (%)	12	14	17	22	24
Silt (%)	34	30	37	33	34
Sand (%)	54	56	45	44	43
Organic C (%)	3.2	2.3	0.54	0.33	0.34

Table 5 Chemical characterizations of the samples

	Ap	Ah	Bt1	Bt1b	Bt2
Al_2O_3 (%)	11.0	11.5	13.4	13.4	13.8
CaO (%)	1.4	1.4	0.87	0.85	0.79
Fe_2O_3 (%)	8.4	8.6	9.0	9.1	8.9
K_2O (%)	1.10	1.14	1.20	1.19	1.11
MgO (%)	1.2	1.3	1.3	1.3	1.3
MnO (%)	0.12	0.13	0.13	0.11	0.10
Na_2O (%)	0.81	0.91	0.93	0.85	0.80
P_2O_5 (%)	0.35	0.36	0.36	0.36	0.34
TiO_2 (%)	2.5	2.6	2.6	2.5	2.4
Ba ($\mu\text{g g}^{-1}$)	410	433	447	459	460
Co ($\mu\text{g g}^{-1}$)	63	66	65	62	60
Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	133	134	137	137	130
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	33	34	32	31	30
Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	88	93	90	92	85
Sr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	88	92	84	82	81
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	126	126	130	132	133
Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	35.7	19.3	67.6	36.8	41.3

The content of mercury released from the samples in each leaching step after the application of the CIEMAT SEP is summarized in Table 6.

The distribution of mercury among the different fractions of the SEP in all the horizons is similar. Mercury associated to water-soluble phases, carbonates, and amorphous oxyhydroxides was undetectable, even taking into account the high content of mercury in these samples.

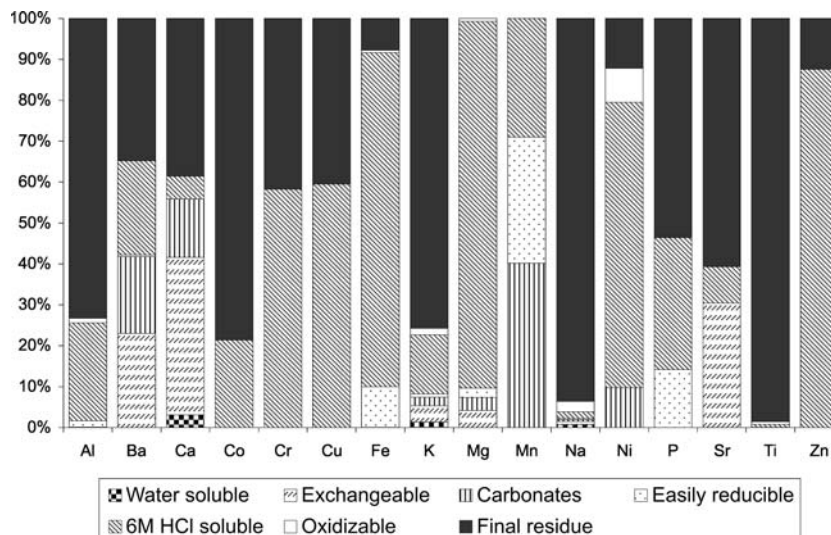
Mercury found in the exchangeable fraction, ranging from 0.3 to 2.0% of total mercury, can be assigned to undisturbed clayed materials and/or humic substances present in the A's horizons. The major amount of mercury was released with 6 M HCl (ranging from 70 to 100% of total mercury), indicating that Hg is associated to crystalline Fe–Mn oxyhydroxides and/or present as 6 M HCl-soluble compounds. The low mercury extracted in the oxidizable fraction can be assigned to the association with organic matter, traces of elemental mercury, and/or due to contamination of the fraction from the previous step. Finally, mercury remains in the final insoluble residue (8–20%), and could be assigned to resistant mercury sulfides.

Data from Almaden soils found in the literature are not in good agreement with our results. Higuera et al. [22] found mercury in soils of Almaden “only” in the

Table 6 Mercury ($\mu\text{g g}^{-1}$) released from samples in the different steps of the CIEMAT SEP

	Ap	Ah	Bt1	Bt1b	Bt2
Water-soluble	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Exchangeable	0.35	0.37	< 0.05	0.13	0.30
Carbonates	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Easily reducible	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
6 M HCl-soluble	28.1	14.9	51.0	36.9	29.4
Oxidizable	1.4	1.4	2.3	1.3	1.3
Residue	6.5	4.0	8.2	2.9	4.0

Fig. 1 Average distribution of major, minor, and trace constituents in the different extraction stages



forms of cinnabar particles and bound to organic matter by using Hg-thermodesorption and TEM-EDX analysis.

In our studied soil profile the correlation between total mercury contents and organic carbon ($r=0.52$, $n=5$) seems to indicate a weak association. In this way, insignificant correlation of mercury with organic matter was also observed by Rodriguez et al. [18] in river sediments collected from the same area.

Concerning the other constituents of the samples, their distribution is similar in the whole profile and their average distribution in the different stages of the SEP is shown in Fig. 1.

Calcium is the main element in the water-soluble step (Ap 3.2%, Ah 4.9%, Bt1 1.0%, Bt1b 1.0%, and Bt2 8.8%), indicating the presence of gypsum in all the horizons.

In terms of exchangeable cations, calcium and, to a lesser extent, magnesium, potassium, strontium, and barium, are the elements included in the interlaminar space of clay materials. Important amounts of calcium and manganese are also extracted in the carbonates step, indicating the possible presence of calcite and rodochrosite.

Significant contents of manganese and iron are dissolved in the easily reducible step, corresponding to the dissolution of amorphous (Fe, Mn) oxyhydroxides. Although the percentage of Fe extracted is low (less than 10%), the corresponding absolute values are higher than $2,000 \mu\text{g g}^{-1}$.

The composition of the final residue indicates that the resistant aluminosilicates and accessory minerals have not been dissolved in the previous steps.

The use of 6 M HCl promotes the dissolution of crystalline Fe-oxyhydroxides and some clayed materials, as indicated by the presence of significant amounts of aluminium and magnesium in these extracts. Cluster analysis (Fig. 2) supports this assumption. The potential role that Fe oxyhydroxides could play on the chemistry of metallic pollutants in river sediments collected from

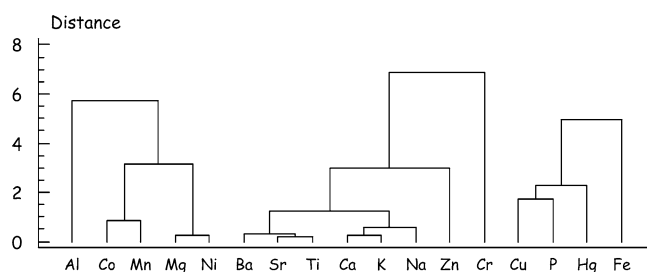


Fig. 2 Dendrogram obtained for elements extracted with 6 M HCl

this area has been pointed out by Berzas et al. [23]. Other trace elements appearing in this stage (barium, cobalt, chromium, and zinc) are known to be related in the earth's crustal materials with the abovementioned elements. The presence of phosphorous in the 6 M HCl extracts can be assigned to the dissolution of minor apatite and/or other acid-soluble phosphates and/or the closely association of this element with the crystalline oxyhydroxides.

Concerning trace elements found in oxidizable fractions, only some traces of elements have been detected, probably due to incomplete washing of the materials dissolved in the previous stage, as is evidenced in Fig. 3,

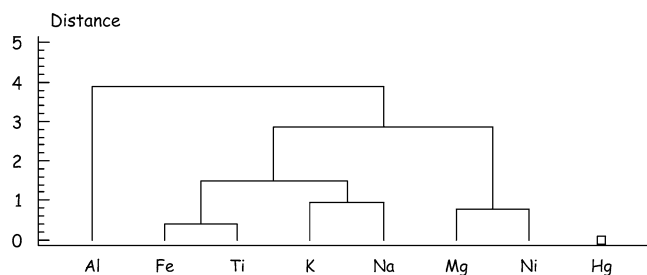


Fig. 3 Dendrogram obtained for elements extracted in the "oxidizable matter" stage

where typical clay elements (Al, Ti, K, and Mg) are closely related.

Conclusions

Mercury in the studied Almaden soil samples is found to be not easily available by any of the three tested SEPs. After application of a SEP, which takes into account the chemical characteristics of the soil samples (low organic carbon contents and high iron concentrations), the association of mercury with Fe oxyhydroxides and forms of mercury like metacinnabar is highlighted. Further work is in progress to elucidate the role of iron oxyhydroxides in the immobilization of mercury in Almaden soils.

Acknowledgements This work has been done with the financial support of the Spanish Government, Ministry of Science and Technology (Reference No. REN2002-04229-C02-02/TECNO). We thank the anonymous *ABC* reviewers for constructive comments that helped us to improve the paper.

References

- Hernandez A, Jebrak M, Higuera P, Oyarzun R, Morata D, Munha J (1999) *Miner Depos* 34:39–548
- Mitra S (1986) Mercury in the ecosystem: its dispersion and pollution today. Trans Tech Publications, Switzerland
- Ferrara R, Maserati BE, Anderson M, Hender H, Ragnarson P, Svanberg S, Hernández A (1998) *Atmos Environ* 32:3897–3904
- Carrasco J, Manzanares P, Tallos A, Recreo F, Vera R, Sánchez DM, Quejido A, Murillo JM, Escalada R, Fernández M, Martínez JM (2001) Final report bioremediation and economical renewal of industrially degraded land using biomass fuel crops. Biorenew. European Commission. ENV4-CT97-0610
- Environmental Protection Agency (1999) Appendix E contaminant persistence and mobility factors <http://www.epa.gov/safewater/uic/classv/pdfs/appe.pdf>
- McLean JE, Bledsoe BE (1992) Behaviour of metals in soils, ground water issue. US EPA. EPA/540/S-92/018
- Ure A, Quevauviller Ph, Muntau H, Griepink B (1993) *Intern J Environ Anal Chem* 51:135
- Quevauviller Ph (1998) *Trends Anal Chem* 17(10):632–642
- Sahuquillo A, López-Sánchez JF, Rubio R, Rauret G, Thomas RP, Davidson CM, Ure AM (1999) *Anal Chim Acta* 382:317–327
- Sahuquillo A, Rauret G, Bianchi M, Rehnert A, Muntau H (2003) *Anal Bioanal Chem* 375:578–583
- Pérez del Villar L, Quejido AJ, Crespo M, Sánchez M, Cózar JS, Galán P, Fernández-Díaz M (2002) *Trends Geochem* 2:19–41
- Di Giulio RT, Ryan E (1987) *Water Air Soil Pollut* 33:205–219
- Millán R, Gamarra R, Vera R, Schmid T (2003) Mercury uptake for plant species from an Almaden test plot. In: Proceedings of the 7th ICOBTE congress. Uppsala, Sweden
- Schmid T, Millán R, Vera R, Tallos A, Recreo F, Quejido A, Sánchez DM, Fernández M (2003) The distribution of mercury in a characterized soil affected by mining activities. In: ConSoil 8th international FZK/TNO conference, Ghent, Belgium
- Walkley A, Black IA (1934) *Soil Sci* 37:29–37
- Walkley A (1947) *Soil Sci* 63:251–264
- ASTM D422-63 (1985) American Society for Testing and Materials, Philadelphia
- Rodríguez Martín-Doimeadios RC, Wasserman JC, García Bermejo LF, Mouroux D, Berzas Nevado JJ, Donard OFX (2000) *J Environ Monit* 2:360–366
- Hylander LD, Meili M, Oliveira LJ, de Castro e Silva E, Guimaraes JRD, Araujo DM, Neves RP, Stachiw R, Barros AJP, Silva GD (2000) *Sci Total Environ* 260 97–107
- Rytuba JJ (2000) *Science Total Environ* 260:57–71
- Mikak N, Foucher D, Niessen S, Fischer JC (2002) *Anal Bional Chem* 274:1028–1033
- Higuera P, Oyarzun R, Biester H, Lillo J, Lorenzo S (2003) *J Geochem Explor* 80:95–104
- Berzas Nevado JJ, García Bermejo LF, Rodríguez Martín-Doimeadios RC (2003) *Environ Pollut* 122:261–271

Isotope dilution–thermal ionisation mass spectrometric analysis for tin in a fly ash material

Carolina Hernández*, Marta Fernández, Alberto J. Quejido,
Dolores M. Sánchez, Ramón Morante, Raúl Martín

*Unit of Mass Spectrometry and Geochemical Applications, Chemistry Division, Department of Technology,
CIEMAT, Avda. Complutense 22, 28040 Madrid, Spain*

Received 15 March 2006; received in revised form 10 April 2006; accepted 26 April 2006
Available online 5 May 2006

Abstract

Isotope dilution–thermal ionisation mass spectrometry (ID–TIMS) analysis has been applied to the determination of tin in a fly ash sample supplied by the EC Joint Research Centre (Ispra, Italy). The proposed procedure includes the silica gel/phosphoric acid technique for tin thermal ionisation activation and a strict heating protocol for isotope ratio measurements. Instrumental mass discrimination factor has been previously determined measuring a natural tin standard solution. Spike solution has been prepared from ^{112}Sn -enriched metal and quantified by reverse isotope dilution analysis. Two sample aliquots were spiked and tin was extracted with 4.5 M HCl during 25 min ultrasound exposure time. Due to the complex matrix of this fly ash material, a two-step purification stage using ion-exchange chromatography was required prior TIMS analysis. Obtained results for the two sample–spike blends (10.11 ± 0.55 and $10.50 \pm 0.64 \mu\text{mol g}^{-1}$) are comparable, both value and uncertainty. Also a good reproducibility is observed between measurements. The proposed ID–TIMS procedure, as a primary method and due to the lack of fly ash reference materials certified for tin content, can be used to validate more routine methodologies applied to tin determination in this kind of samples. © 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Tin; Isotope dilution; Thermal ionisation mass spectrometry; Ion-exchange chromatography; Fly ash

1. Introduction

Determination of heavy metals in environmental samples has become very important due to the toxicity of these elements and the enormous risk of its bioaccumulation into the food chain. The study of such elements can provide valuable information to evaluate their environmental impact and possible detoxification procedures.

Although the main human exposure route to tin and its compounds is the ingestion of contaminated food, the emissions of such compounds to the different environmental compartments are also very important [1]. Tin is released to the atmosphere from both natural processes and human activities. Tin is a component of many soils and may be released in dusts from wind storms, roads and agricultural activities [2]. Gases, dusts and

fumes containing tin may be released from smelting and refining processes, mining, industrial uses of tin, waste incineration and burning of fossil fuels.

Analysis of tin and other heavy metals in fly ash materials is important due to the recognized potential toxicity of such substances. Determination of tin SI-traceable values in fly ashes is required due to the lack of certified reference materials (CRMs) to validate the suitability of the employed analytical methods, mainly based on ICP-AES and AAS.

Isotope dilution mass spectrometry (IDMS) technique is considered a primary method, and does not require the use of CRMs nor external calibration to determine, with a good accuracy and precision, the amount of substance present in a sample [3–7].

Among the mass spectrometry techniques, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is at the moment the preferred one for trace-element determination in environmental applications [8]. It has many advantages, such as the multi-elemental capability, high sensibility, a large dynamic range, usually simple sample preparation, short-time analysis

* Corresponding author. Tel.: +34 913466563; fax: +34 913466121.
E-mail address: carolina.hernandez@ciemat.es (C. Hernández).

and the possibility of an on-line coupling with chromatographic techniques. However, compared with thermal ionisation mass spectrometry (TIMS), it has a higher risk of spectrometric interferences and, therefore, a lower accuracy. TIMS provides higher precision in isotope ratio measurements but, however, it also presents some disadvantages, such as the difficulty of analysing elements with high ionisation potentials, time-consuming analysis, the requirement of different analyte isolation steps prior the analysis and the lack of coupling other analytical techniques.

TIMS has been widely used in elemental IDMS analysis, being the major fields of application geochemistry and nuclear industry [9–11]. Furthermore, ID–TIMS had also been used for the certification of reference materials [12,13].

In this work, total tin concentration in a fly ash sample supplied by the European Commission Joint Research Centre (Ispra, Italy) has been determined by ID–TIMS. The proposed procedure includes the silica gel/phosphoric acid technique for tin thermal ionisation activation and a strict heating protocol in isotope ratio measurements. Samples (standard, spike and blend solutions) were deposited on the surface of a single rhenium filament source assembly. Spike solution was prepared from the ^{112}Sn -enriched metal and quantified by *reverse* isotope dilution analysis. Tin fraction was extracted from the sample–spike blends in acid conditions and later purified by ion-exchange chromatography prior TIMS analysis. TIMS mass discrimination factor was previously determined measuring a tin standard of natural isotopic composition.

1.1. Isotope dilution method

Isotope dilution analysis relies on the alteration of the isotopic composition of an element in a sample by the addition of a known amount of an enriched isotope of the same element (called *spike*) [14]. Therefore, the element to be analysed must have at least two stable or long-lived radionuclides isotopes free of spectral interferences from other matrix elements. Sample and spike must be mixed and a complete isotopic equilibration must be reached. After this isotope dilution step, blends treatment does not need to be quantitative because any loss of the element is compensated with a loss of the spike in the same proportion, and does not have any influence on the final result of the analysis.

The general IDMS equation [5] can be expressed as

$$\frac{N_{\text{Sp}}}{N_{\text{S}}} = \frac{R_{\text{S}} - R_{\text{B}}}{R_{\text{B}} - R_{\text{Sp}}} \frac{\sum R_{i\text{Sp}}}{\sum R_{i\text{S}}} \quad (1)$$

where N_{Sp} and N_{S} are the number of moles of a poly-isotopic element in the sample and in the spike, respectively; R_{Sp} , R_{S} and R_{B} the isotope abundance ratio in sample, spike and blend; and \sum terms the correction factors. According to Eq. (1), the concentration of the element in the sample C_{Sp} can be determined by measuring R_{B} :

$$C_{\text{Sp}} = \frac{C_{\text{S}}^{\text{B}} w_{\text{S}}}{w_{\text{Sp}}} \frac{1 - R_{\text{B}} F R_{\text{S}}}{R_{\text{B}} F \text{Ab}_{\text{N}}^{\text{A}} - \text{Ab}_{\text{N}}^{\text{B}}} \quad (2)$$

where w_{Sp} and w_{S} are the weights of sample and spike in the blend, $\text{Ab}_{\text{N}}^{\text{A}}$ and $\text{Ab}_{\text{N}}^{\text{B}}$ the natural isotope abundances of the measured isotopes (A and B), F the instrumental mass bias correction factor and C_{S}^{B} the concentration of the most abundant isotope in the spike. This value can be determined by *reverse*-isotope dilution, using the following equation:

$$C_{\text{S}}^{\text{B}} = \frac{C_{\text{N}} w'_{\text{N}}}{w'_{\text{S}}} \frac{\text{Ab}_{\text{N}}^{\text{B}} - R'_{\text{B}} F \text{Ab}_{\text{N}}^{\text{A}}}{R'_{\text{B}} F R_{\text{S}} - 1} \quad (3)$$

where w'_{N} and w'_{S} are the weights of the natural standard and spike in the new blend (natural standard–spike); C_{N} the concentration of the natural standard; and R'_{B} the isotope ratio in the natural standard–spike blend.

Isotope dilution method can be summarised in three stages, as it is shown in Fig. 1. First of all, spike isotope ratio is measured and its concentration is determined by reverse isotope dilution (study of the spike). Instrumental mass discrimination factor is calculated as well by measuring isotopic composition standards. Then tin concentration in the sample is estimated and its isotope ratio is measured (study of the sample), if its isotopic composition does not correspond with the natural isotopic composition. And finally, the concentration of tin in the sample is determined by measuring the isotope ratio of the sample–spike blends (study of the blend).

1.2. Tin thermal ionisation efficiency

Tin, which has a high ionisation potential (7.3 eV), is not a favourable element for obtaining a high intensity ion beam using thermal ionisation mass spectrometry, and that is the reason only few papers have described TIMS analytical methodologies for tin. In order to attempt to enhance tin ionisation efficiency various procedures have been reported. Devillers et al. [15] studied the ionisation process using several tin species (metallic tin, tin chloride and tin nitrate) with and without the addition of a silica gel activator. The only procedure they obtained stable and intense ion beams included the electrodeposition of metallic tin on the two side filaments of a triple rhenium filament source assembly. De Laeter and Jeffery [16,17] had previously employed this method in the analysis of tin in rocks and meteorites. Both authors observed isobaric interferences at masses 115 and 114 as a result of the presence of ^{115}In and some organic residues, respectively. Cameron et al. [18] introduced a silica gel–phosphoric acid activator to improve the ionisation efficiency of TIMS. Although this activator was adequate for a number of elements, it did not give good results for tin ionisation. However, De Laeter et al. [19] used successfully this technique to measure tin isotopic composition in Oklo natural nuclear reactor samples, but interferences at mass 119, now known to be due to $^{40}\text{Ca}^{31}\text{P}^{16}\text{O}_3^+$ ions (93.3% abundance), degraded the accuracy of the measurements. In order to eliminate such interference, Rosman et al. [20] used boric acid instead of phosphoric acid and added alumina to the silica gel–boric acid mixture to enhance the ionisation efficiency. The obtained signal was also free from In, Cd and Te interferences because the ionisation of these elements was

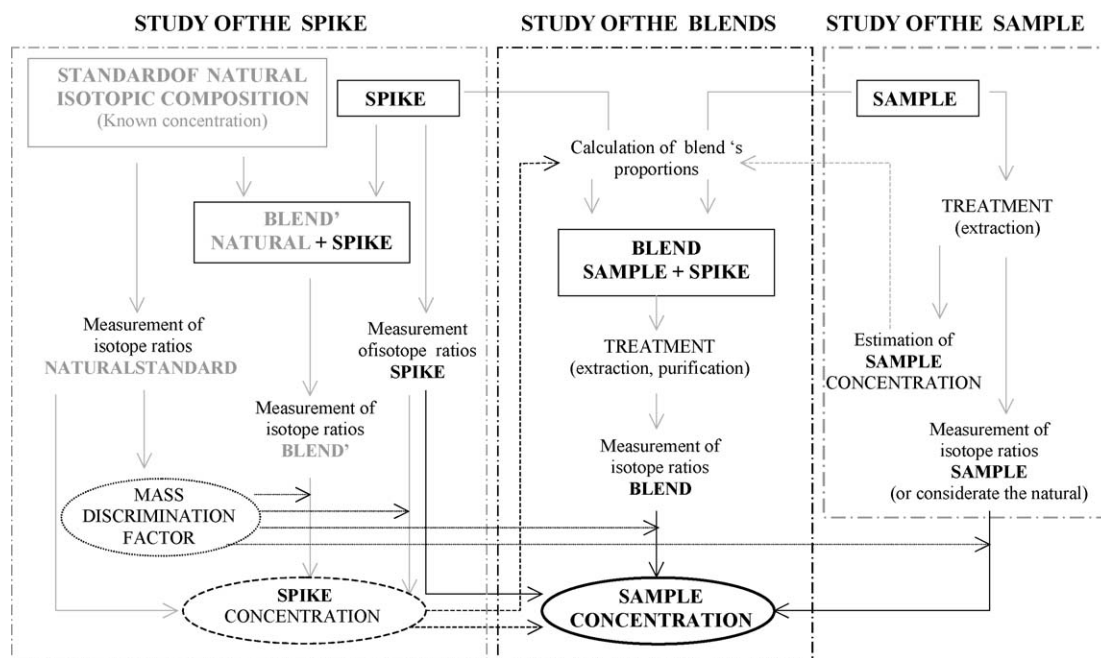


Fig. 1. Isotope dilution general scheme.

less efficient than tin ionisation. Subsequently, Rosman and McNaughton [21] substituted AlCl_3 for alumina in the activation mixture to enhance the intensity and the stability of the ion beam.

1.3. Mass discrimination

Heavier isotopes are transmitted more efficiently than lighter isotopes [22]. Then, measured isotope ratios are biased towards the heavier isotopes along time. This physical effect is called mass discrimination and causes a measurable mass bias in the obtained isotope ratios, that must be corrected. Instrumental mass discrimination may arise from various sources: ion optics, analyser design and non-linearity in the measuring circuitry [14]. In thermal ionisation mass spectrometry the main discrimination effect is the mass-dependent differential vaporisation of the isotopes from the heated sample filament, causing the lighter isotope to vaporise more rapidly.

In order to correct this mass discrimination factor three mathematical expressions have been described [23]:

$$\text{Linear law : } \frac{R_{\text{true}}}{R_{\text{meas}}} = 1 + \Delta m \varepsilon_{\text{lin}} \quad (4)$$

$$\text{Power law : } \frac{R_{\text{true}}}{R_{\text{meas}}} = (1 + \varepsilon_{\text{pow}})^{\Delta m} \quad (5)$$

$$\text{Exponential law : } \frac{R_{\text{true}}}{R_{\text{meas}}} = \exp(\Delta m \varepsilon_{\text{exp}}) \quad (6)$$

where R is the ratio of the heavier isotope m_1 to the lighter isotope m_2 , ε the mass bias per atomic mass unit and $\Delta m = m_1 - m_2$.

2. Experimental

2.1. Sample description

Fly ash material (CW6) was supplied by the EC Joint Research Centre during AQUACON project [24]. Sample was collected prior the outlet of a city garbage incinerator in Milan (Italy). The material was dried at ambient temperature and passed through a jaw crusher. The fraction <2 mm was dried at 105°C and ground using a tungsten carbide hammer mill. The ground material was sieved over a $90\ \mu\text{m}$ sieve and homogenized for 2 weeks, to obtain bulk heterogeneity $<2\%$.

2.2. Apparatus

TIMS analysis were performed using a 60° magnetic sector NBS-prototype mass spectrometer with a Faraday cup detector.

A Finnigan MAT SOLA (Bremen, Germany) instrument equipped with a quadrupole analyser and both Faraday cup and continuous dynode electron multiplier detectors was used for ICP-MS measurements.

Analysis of the filament deposits were performed with a Zeiss DSM 960 (Oberkochen, Germany) optical polarising and scanning electron microscopy coupled with an energy dispersive X-ray analytical Link eXL system (SEM + EDX).

Major and trace elements were analysed by ICP-AES using a combined JY48 & 38VHR spectrometer (Jobin Yvon, Longjumeau, France).

A BP201D Sartorius (Goettingen, Germany) analytical balance with a resolution of 0.0001 g and calibrated with F1 class weights, was used to prepare the isotope dilution blends.

2.3. Reagents

All reagents used were of analytical grade quality supplied by Merck (Darmstadt, Germany).

Water with a resistivity of $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$, prepared using a Milli-Q system (Millipore S.A., St Quentin Yvelynes, France), was used throughout.

Water and acids were further purified by sub-boiling distillation, using a PTFE still (Berghof, Einengen, Germany).

NIST-traceable tin standard solution ($1000 \pm 3 \mu\text{g mL}^{-1}$ in 20% HCl) was supplied by Alfa (Johnson Matthey, Karlsruhe, Germany).

^{112}Sn enriched metallic tin (approx. 98.9% ^{112}Sn) was purchased to Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA, USA) and was used to prepare working spike solution.

NIST-traceable standard solutions of cadmium, iron and indium ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ each, supplied by Alfa) were used to optimise the chromatographic separation and to make a preliminary analysis of the sample.

Cationic Dowex 50W-X8 (100–200 mesh, H^+ form) and anionic Dowex 1-X8 (100–200 mesh, Cl^- form) resins were purchased to Bio-Rad Laboratories and used in the chromatographic separation procedure.

Working ICP-MS standard solutions for instrumental calibration were prepared by serial dilution of the $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ stock standard solutions with 2% (v/v) sub-boiling nitric acid just before use.

As silica gel was employed the decanted supernatant from a mixture of 0.5 g of silica gel powder and 15 mL of high purity water, which was shaken for a few minutes, stand undisturbed for 3 days and finally poured off, following the procedure described by Barnes et al. [25].

All glassware and plasticware were soaked in 10% HNO_3 for at least 12 h before using and rinsed with sub-boiling water up to pH 6–7.

2.4. Procedures prior TIMS analysis

2.4.1. Sample deposition on a single rhenium filament source assembly procedure

A single rhenium filament source assembly was used for tin thermal ionisation analysis. Sample deposition onto filament surface was performed in three steps, using a silica gel/phosphoric acid mixture for tin thermal ionisation activation. Since interferences at mass 119 described by De Laeter et al. [19] have no effect in the measured isotope ratio, this technique was used to perform the analysis. Then $5 \mu\text{L}$ of silica gel were placed on the filament and dried with a heat lamp and an electrical current of 1 A for 5 min (Step 1). Ten microlitres of sample (standard, spike or blend solutions) were added and dried under the same conditions until dryness (Step 2). A drop ($<5 \mu\text{L}$) of 0.25 M H_3PO_4 was added and dried with a heat lamp and an electrical current of 1.4 A for 5 min. The current is slowly increased until white fumes (approximately at 1.8 A) and then maintained until those white fumes disappear. Finally, the heat lamp is turned off and the current is increased until faint red glow (Step 3).

Table 1

Optimised TIMS heating protocol for tin analysis

Time (min)	Procedure
0	Filament current is set at 0.50 A. After 2 min, the intensity is increased to 1.0 A
4	1.25 A. Current is increased 0.25 A every 2 min. Signal intensity is about 30 mV
12	2.1 A. Current is increased 0.10 A every 2 min. Signal intensity grows with each increase. Signal focusing and peaks search (magnetic fields)
26	Data taking begins at 2.6 A with a 600–700 mV ($(6-7) \times 10^{-12}$ A) tin grid signal

In order to illustrate the most relevant textural features of the deposits that were formed during this process, three rhenium filaments were prepared by adding all the reagents up to the step each filament represents. For this proposal, a tin standard solution of $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ was employed. In Fig. 2a–f the obtained SEM backscattered electron images are shown. After the addition of silica gel (Step 1), the spongy structure of colloidal silica is formed in the surface of the filament (Fig. 2a and b). When the tin sample is added (Step 2), tin is not deposited onto the colloidal silica structure, but it emerges from inside forming well-defined crystals (Fig. 2c and d). After the addition of phosphoric acid (Step 3), the structure of the deposit changes and other crystalline structures can be shown, probably due to the formation of tin phosphates (Fig. 2e and f). Other species are also shown in the filament surface as a result of reactions among sample, activators and filament material.

2.4.2. TIMS heating protocol

Since the integral of time-signal strength is frequently the determining factor in the total bias of the results, it is very important to develop and follow a standard technique for all analysis that are going to be compared [26]. Filament temperatures that yield strong and stable ion beams must be selected. The objective is to establish a filament temperature and a heating pattern that gives an extended levelling-off period at an ion current sufficiently large for accurate measurement of all isotopes.

For this purpose, a TIMS heating protocol for tin analysis has been developed and it is summarised in Table 1.

TIMS operating conditions have been optimised for tin isotopic analysis and the main parameters are given in Table 2. Isotope ratios were measured by the peak jumping method, obtaining three series of 10 isotope ratios each. Instrumental mass discrimination factor was calculated with the analysis of a natural tin standard solution, as described later.

3. Results and discussion

3.1. Instrumental mass discrimination

In order to quantify this mass discrimination effect and to correct the measured isotope ratios, the $^{112}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ isotope ratio of a natural tin standard solution was measured prior the anal-

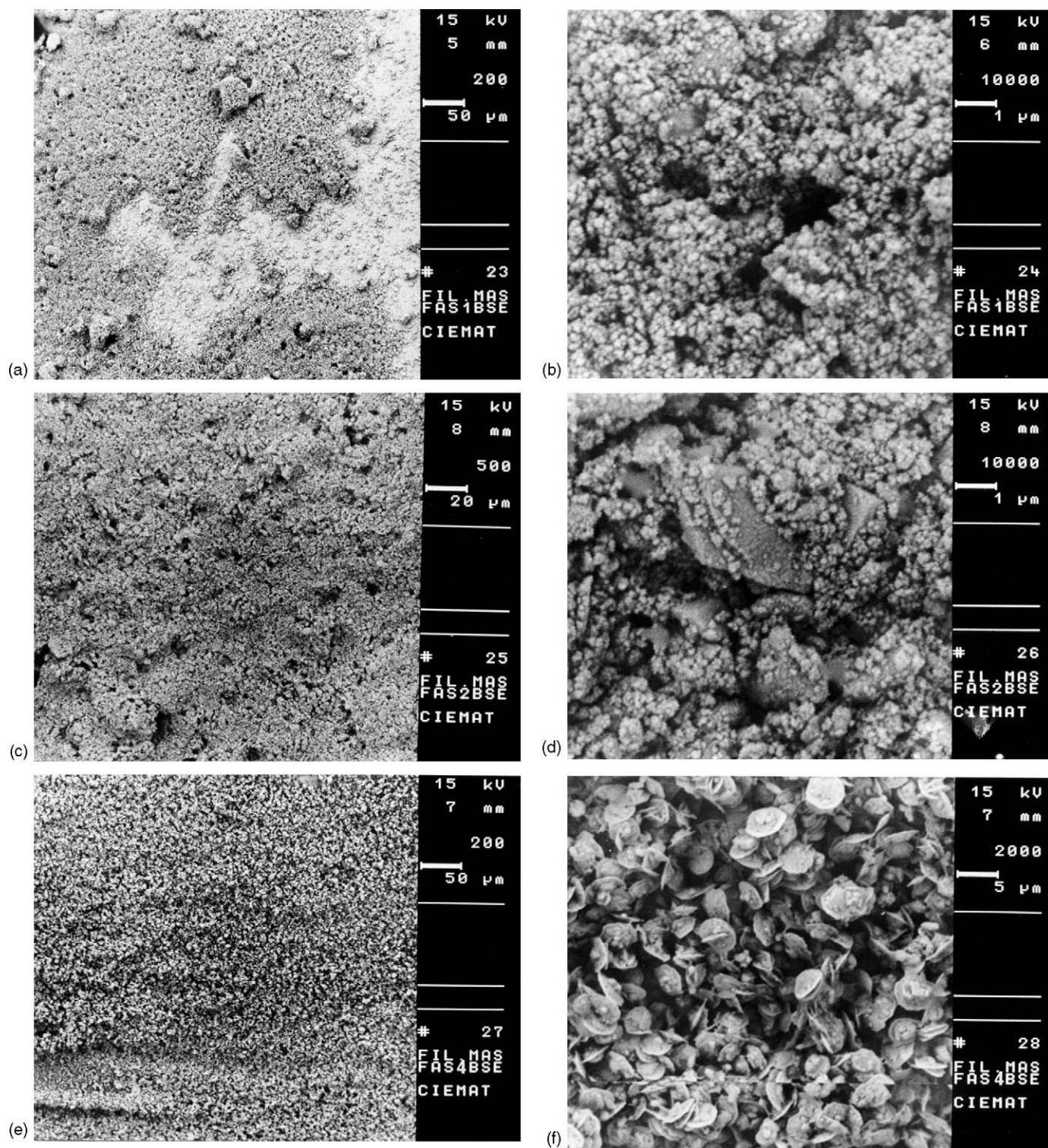


Fig. 2. Backscattered electron images after the addition of 5 µL of silica gel to a rhenium filament (a and b), after the addition of 10 µL of sample to a rhenium filament with a silica gel deposit (c and d), and after the addition of <5 µL 0.25 M phosphoric acid to a rhenium filament with a silica gel–sample deposit (e and f).

ysis. Four replicates were measured, obtaining 10 isotope ratio measurements in each analysis. Mass discrimination factor was calculated dividing the *true* $^{112}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ isotope ratio by the obtained isotope ratio. Natural isotopic abundances reported by IUPAC [27] were considered to calculate the *true* isotope ratio. Obtained results are given in Table 3.

As it can be seen, TIMS mass discrimination factor is very close to the unity, the considered *ideal* value. That means that our mass spectrometer exhibits a low mass discrimination effect.

Following the exponential law mathematical expression (Eq. (6)) described by Russ and Bazan [23], the calculated mass bias per atomic mass unit (ϵ_{exp}) was 0.069.

Table 2
Main TIMS operating conditions for tin isotopic analysis

Method of ionisation	Positive ions (PTIMS)
Source slit opening	7×10^{-3} in.
Collector slit opening	40×10^{-3} in.
Accelerating voltage	9780 V
Ion source pressure	$<5 \times 10^{-7}$ Torr
Analysers tube pressure	$<4 \times 10^{-8}$ Torr
^{112}Sn magnetic field	5052 G (approx.)
^{120}Sn magnetic field	5229 G (approx.)

Table 3
Instrumental mass discrimination factor calculation

Natural $^{112}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ isotope ratio [27]	0.02977 (0.00032)
Measured natural $^{112}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ isotope ratio	0.02818 (0.00062)
Mass bias factor	1.057 (0.025)

Uncertainty ($k=2$) is given in parentheses.

3.2. Preparation and study of the spike solution

Spike solution was prepared from the ^{112}Sn -enriched metal by the dissolution of about 2 mg in 5 mL of concentrated HCl and subsequently dilution with water up to 15 mL final volume.

Due to the extremely low isotopic abundance of ^{120}Sn isotope in the spike solution, this isotope could not be properly measured by TIMS. The $^{120}\text{Sn}/^{112}\text{Sn}$ isotope ratio was then calculated by the combination of the $^{114}\text{Sn}/^{112}\text{Sn}$ isotope ratio measurement by TIMS and the $^{120}\text{Sn}/^{114}\text{Sn}$ isotope ratio measurement by ICP-MS, as it is indicated in Eq. (7):

$$R_S = \left(\frac{^{120}\text{Sn}}{^{112}\text{Sn}} \right) = \left(\frac{^{120}\text{Sn}}{^{114}\text{Sn}} \right)_{\text{ICP-MS}} \left(\frac{^{114}\text{Sn}}{^{112}\text{Sn}} \right)_{\text{TIMS}} \quad (7)$$

Both measured isotope ratios were corrected with ICP-MS and TIMS mass discrimination factors, respectively. The combined standard uncertainty of the process was calculated according to the law of propagation of uncertainty as follows:

$$(u_R)^2 = (u_{120/114})^2 \left(\frac{^{114}\text{Sn}}{^{112}\text{Sn}} \right)_{\text{TIMS}}^2 + (u_{114/112})^2 \left(\frac{^{120}\text{Sn}}{^{114}\text{Sn}} \right)_{\text{ICP-MS}}^2 \quad (8)$$

$^{114}\text{Sn}/^{112}\text{Sn}$ isotope ratio of the spike solution was measured by TIMS per triplicate. $^{120}\text{Sn}/^{114}\text{Sn}$ isotope ratio was then measured by ICP-MS following the standard–blank–sample sequence, in order to obtain the ICP-MS mass discrimination factor. Main instrumental operating conditions are summarised in Table 4. Three replicates were also measured, obtaining 10 values of eight passes each.

Final values for both determinations and the calculated $^{120}\text{Sn}/^{112}\text{Sn}$ isotope ratio in the spike solution are given in Table 5.

Taking into account tin concentration in the natural isotopic composition standard and the estimated tin concentration in the prepared spike solution, the proportions standard–spike were

Table 4
Main ICP-MS operating conditions

Incident power	1300 W
Reflected power	<5 W
Argon coolant gas flow	15 L min ⁻¹
Argon auxiliary gas flow	1.2 L min ⁻¹
Argon nebulizer gas flow	0.80 L min ⁻¹
Sample flow	1 mL min ⁻¹
Nebulizer chamber temperature	5 °C
Channels per a.m.u.	18
Scans	6
Passes per scan	8
Dwell time	16 ms
Tin measured isotopes	118, 120
Internal standard	In

Table 5
Obtained results of the spike solution isotope ratio measurement

Spike $^{114}\text{Sn}/^{112}\text{Sn}$ isotope ratio (TIMS)	0.01133 (0.00013)
Spike $^{120}\text{Sn}/^{114}\text{Sn}$ isotope ratio (ICP-MS)	0.00559 (0.00068)
Spike $^{120}\text{Sn}/^{112}\text{Sn}$ isotope ratio	0.0000669 (0.0000083)

Uncertainty ($k=2$) is given in parentheses.

calculated to obtain a final isotope ratio of approximately 1. For that purpose, 0.1 g of a tin natural standard and 0.23 g of spike solution were mixed. Subsequently 10 μL of the blend were deposited in a rhenium filament and the $^{112}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ isotope ratio was measured per triplicate.

Following the reverse-isotope dilution equation (Eq. (3)), tin concentration in spike solution was determined. Expanded uncertainty (coverage factor $k=2$) was calculated using the spreadsheet method for uncertainty calculation developed by Kragten [28]. Obtained results for the isotope ratio measurement of the blend and the final tin concentration in spike solution are summarised in Table 6.

3.3. Preliminary characterisation of the sample

Major and trace elements in the sample were determined by ICP-AES and are given in Table 7.

Tin sample isotopic composition was considered the natural abundance according to the abundances reported by IUPAC [27], because tin natural isotope fractionation, if it exists, is extremely small [21].

Prior isotope dilution analysis, tin concentration in the sample was estimated by ICP-MS. Tin extraction was performed

Table 6
Measured isotope ratio obtained for the natural standard–spike blend in the reverse-isotope dilution method and obtained result for tin content in spike solution

$^{112}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ isotope ratio (R'_{B1})	1.0409 (0.0068)
$^{112}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ isotope ratio (R'_{B2})	1.0348 (0.0078)
$^{112}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ isotope ratio (R'_{B3})	1.0355 (0.0085)
Average $^{112}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ isotope ratio	1.0371 (0.0084)
Tin content in spike solution ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	1.307 (0.068)

Uncertainty ($k=2$) is given in parentheses.

Table 7
Chemical characterisation of the sample

Element	Concentration ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Al	180
B	1.3
Ba	0.09
Ca	546
Cd	1.7
Cr	2.2
Cu	8.2
Fe	44
Mg	48
Mn	2.4
Na	296
Ni	0.29
P	20
Pb	41
Sr	1.0
Ti	0.59
Zn	142

per duplicate following the extraction procedure developed by Moreda-Piñero et al. [29], slightly modified. One hundred milligrams of fly ash sample were mixed with 15 mL of 4.5 M HCl. After 25 min of ultrasound exposure time and manual shaking every 5 min, the obtained solution was centrifuged at 5000 rpm for 5 min. After the separation of the aqueous phase from the solid residue, the residue was cleaned three times with 2 mL portions of 4.5 M HCl, transferring the washing solutions and the acid leachate to a 25 mL volumetric flask. Finally the solution was made up to volume with the same extracting agent.

Tin content in CW6 fly ash sample was estimated using ICP-MS following the operating conditions given in Table 4. Before the analysis, 5 mL of the digested sample were adequately diluted with a solution containing indium used as internal stan-

dard. Considering previous dilution procedures, tin content was finally estimated as 1.2 mg g^{-1} ($10 \mu\text{mol g}^{-1}$).

3.4. Analysis of the blends

Taking into account the obtained tin concentration in spike solution and the estimated tin concentration in the sample, the proportions sample–spike were calculated to obtained a final isotope ratio close to 1. Then, 0.10 g of sample and 0.20 g of spike solution were mixed. Two independent blends were prepared. In order to reach a complete isotope equilibration 1 mL of 4.5 M HCl was added, and the blends were continuously shaken for 24 h.

Subsequently blends were extracted following the extraction procedure described above.

To purify the obtained solutions prior TIMS analysis, a two-step ion exchange chromatographic separation was performed. Main scheme of the separation process is given in Fig. 3.

• Step 1: cation exchange chromatographic separation

Using 10 mL Dowex 50W-X8 cation resin, tin is isolated from the main matrix elements, such as alkalines and alkaline-earth, which do cause problems during the ionisation process. Unfortunately, isolation of tin is not completely done in this step because some interfering elements, such as iron and cadmium, remain in the collected fraction (Fig. 4). Iron will cause problems during the deposition of the sample on the rhenium filament and subsequently during the ionisation process. Cadmium, on the other hand, will cause isobaric interferences at mass 112.

• Step 2: anion exchange chromatographic separation

To completely isolate tin from the other elements of the matrix was necessary to develop a further separation procedure. For this purpose 2 mL Dowex 1-X8 anion resin was used

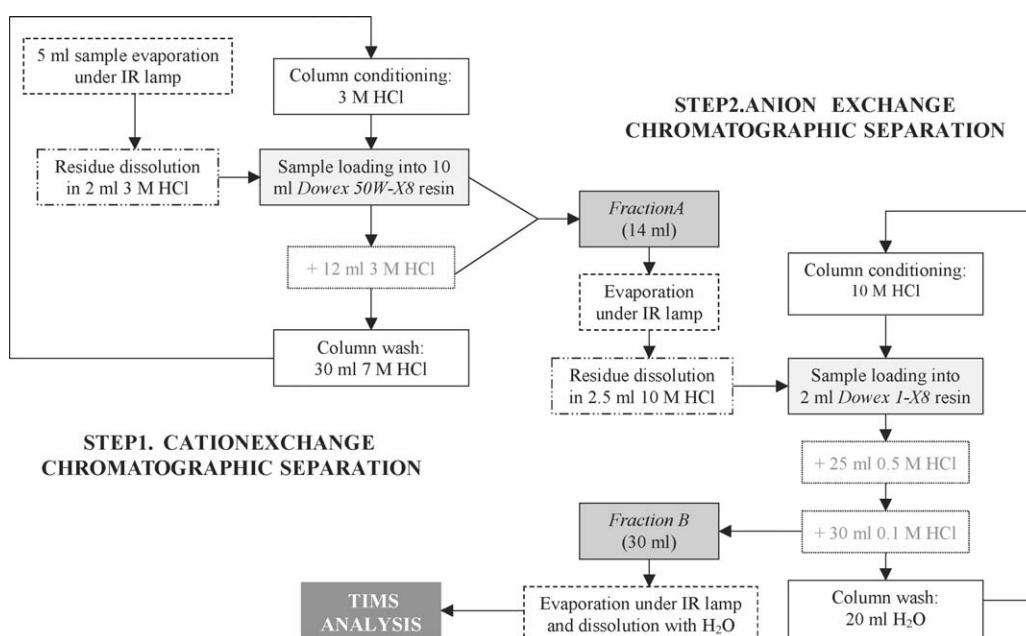


Fig. 3. Ion exchange chromatographic separation scheme.

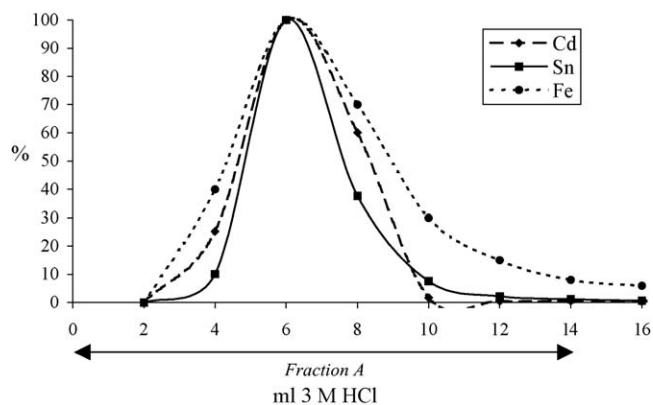


Fig. 4. ICP-MS analysis of the obtained fraction after the Dowex 50W-X8 cation resin separation (Step 1).

and the separation protocol is shown in Fig. 3. Iron is removed from the resin using 25 mL of 0.5 M HCl (Fig. 5). Tin is later eluted with 30 mL 0.1 M HCl, whereas cadmium is retained in the column. Therefore the obtained fraction (Fraction B) can be considered free of interfering species.

Fraction B was evaporated under IR lamp and subsequently dissolved in 40 μL of water. Ten microlitres of the solution were deposited on the filament to carry out TIMS analysis.

Three replicates of the two independent sample–spike blends were measured, getting three sequences of 10 isotope ratios in each analysis.

Taking into account isotope dilution equation (Eq. (2)), tin concentration in fly ash sample was calculated. Its expanded uncertainty ($k=2$) was also calculated using the spreadsheet method mentioned above. Obtained results for the isotope ratio measurement of the two blends and the final tin concentration in the sample are given in Table 8.

As it can be seen, obtained results for both sample–spike blends are comparable, both values and uncertainties. Also a good reproducibility is observed between measurements. Final result shows the goodness of the prior tin content estimation made by ICP-MS.

Table 8

Measured isotope ratio obtained for both sample–spike blends in the isotope dilution method and obtained result for tin content in fly ash sample

Blend 1		Blend 2	
$^{112}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$	$\mu\text{mol g}^{-1}$	$^{112}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$	$\mu\text{mol g}^{-1}$
0.738 (0.013)	10.21 (0.41)	0.7400 (0.0067)	10.48 (0.38)
0.756 (0.025)	9.96 (0.48)	0.721 (0.040)	10.77 (0.70)
0.742 (0.043)	10.15 (0.68)	0.756 (0.039)	10.25 (0.64)
Average tin content		10.50 (0.64)	
Tin content in fly ash sample ($\mu\text{mol g}^{-1}$)		10.3 (1.3)	

Uncertainty ($k=2$) is given in parentheses.

4. Conclusions

A complete method for tin determination in a fly ash material using isotope dilution–thermal ionisation mass spectrometry (ID–TIMS) has been developed and applied to a candidate reference fly ash.

Strong and stable ion beams were obtained using the described silica gel/phosphoric acid procedure.

Using the established heating protocol, obtained mass discrimination factor for tin isotope ratios was close to 1.

Low uncertainties were obtained for TIMS measurements and also for final tin concentration after applying the isotope dilution equation.

This method can be used to certify tin content as well to validate other analytical methodologies applied to tin determination in fly ash samples.

Acknowledgements

Authors would like to thank J.S. Cózar for scanning electron microscopy (SEM) analysis. Besides, C. Hernández would like to thank CIEMAT the awarding of a pre-doctoral fellowship.

References

- [1] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicological Profile for Tin (Draft for Public Comment), Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, 2003.
- [2] P. Howe, P. Watts, Tin and Inorganic Tin Compounds (Concise International Chemical Assessment Document 65), World Health Organization (WHO), Geneva, 2005.
- [3] P. De Bièvre, Fresenius J. Anal. Chem. 350 (1994) 277–283.
- [4] I. Papadakis, P.D.P. Taylor, P. De Bièvre, Anal. Chim. Acta 346 (1997) 17–22.
- [5] P. De Bièvre, Anal. Process. 30 (1993) 328–333.
- [6] T.J. Quinn, Metrologia 34 (1997) 61–65.
- [7] M.J.T. Milton, T.J. Quinn, Metrologia 38 (2001) 289–296.
- [8] D. Beauchemin, Anal. Chem. 74 (2002) 2873–2894.
- [9] M. Wanschik, B. Ganser, L. Koch, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 48 (1983) 405–408.
- [10] R.D. Loss, K.J.R. Rosman, J.R. De Laeter, Geostand. Newslett. 7 (1983) 321–324.
- [11] J.R. De Laeter, M.T. McCulloch, K.J.R. Rosman, Earth Planet. Sci. Lett. 22 (1974) 226–232.
- [12] L.J. Moore, H.M. Kingston, T.J. Murphy, P.J. Paulsen, Environ. Int. 10 (1984) 169–173.

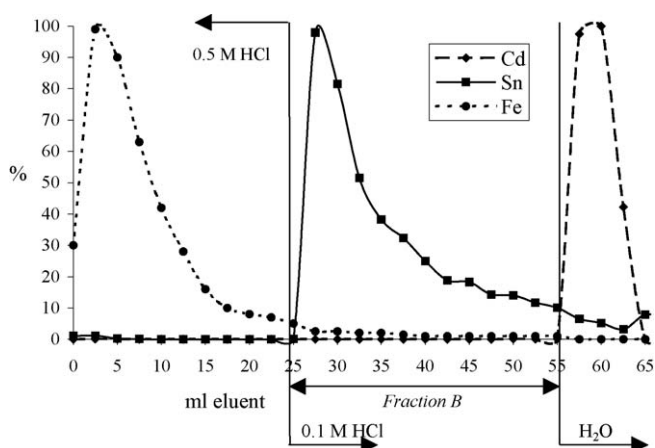


Fig. 5. ICP-MS analysis of the obtained fraction after the Dowex 1-X8 anion resin separation (Step 2).

- [13] J. Vogl, D. Liesegang, M. Ostermann, J. Diemer, M. Berglund, C.R. Quétel, P.D.P. Taylor, K.G. Heumann, *Accred. Qual. Assur.* 5 (2000) 314–324.
- [14] I.T. Platzner, in: J.D. Winefordner (Ed.), *Modern Isotope Ratio Mass spectrometry*, Chemical Analysis, vol. 145, John Wiley & Sons, Chichester, 1997, p. 405.
- [15] C. Devillers, T. Lecomte, R. Hagemann, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 50 (1983) 205–217.
- [16] J.R. De Laeter, P.M. Jeffery, *J. Geophys. Res.* 70 (1965) 2895–2903.
- [17] J.R. De Laeter, P.M. Jeffery, *Geochim. Cosmochim. Acta* 31 (1967) 969–985.
- [18] A.E. Cameron, D.H. Smith, R.L. Walker, *Anal. Chem.* 41 (1969) 525–526.
- [19] J.R. De Laeter, K.J.R. Rosman, C.L. Smith, *Earth Planet. Sci. Lett.* 50 (1980) 238–246.
- [20] K.J.R. Rosman, R.D. Loss, J.R. De Laeter, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 56 (1984) 281–291.
- [21] K.J.R. Rosman, N.J. McNaughton, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 75 (1987) 91–98.
- [22] P. Rodríguez-González, J.M. Marchante-Gayón, J.I. García Alonso, A. Sanz-Medel, *Spectrochim. Acta B* 60 (2005) 151–207.
- [23] J.P. Russ III, J.M. Bazan, *Spectrochim. Acta B* 42 (1987) 49–62.
- [24] M. Bianchi, A. Foti, S. Stella, R. Vivian, F. Bo, H. Muntau, AQUACON—MedBas PROJECT: Subproject No. 10, Waste Analysis, Interlaboratory Trial 2000: Metal Determination in Fly Ash, Environment Institute, European Commission, Joint Research Centre (JRC), Ispra, Italy, 2000.
- [25] I.L. Barnes, T.J. Murphy, J.W. Gramlich, W.R. Shields, *Anal. Chem.* 45 (1973) 1881–1884.
- [26] W.R. Shields, *Analytical Mass Spectrometry Section: Instrumentation and Procedures for Isotopic Analysis* (NBS Technical Note 277), National Bureau of Standards, United States Department of Commerce, Washington, 1966.
- [27] J.R. De Laeter, J.K. Böhlke, P. De Bièvre, H. Hidaka, H.S. Peiser, K.J.R. Rosman, P.D.P. Taylor, *Pure Appl. Chem.* 75 (2003) 683–800.
- [28] J. Kragten, *Analyst* 119 (1994) 2161–2165.
- [29] J. Moreda-Piñeiro, P. López-Mahía, S. Muniategui-Lorenzo, E. Fernández-Fernández, D. Prada-Rodríguez, *Anal. Chim. Acta* 461 (2002) 261–271.

PRELIMINARY STUDIES OF LANTHANIDES SEPARATION FROM SAMPLES OF THE SURROUNDINGS OF THE BANGOMBÉ (GABON) NATURAL NUCLEAR REACTOR

C. Hernández, M. Fernández, A.J. Quejido, L. Pérez del Villar, A. Gajate and V. Aceña

Department of Environmental Impact of Energy
CIEMAT. Avda. Complutense, 22. 28040 Madrid (Spain)

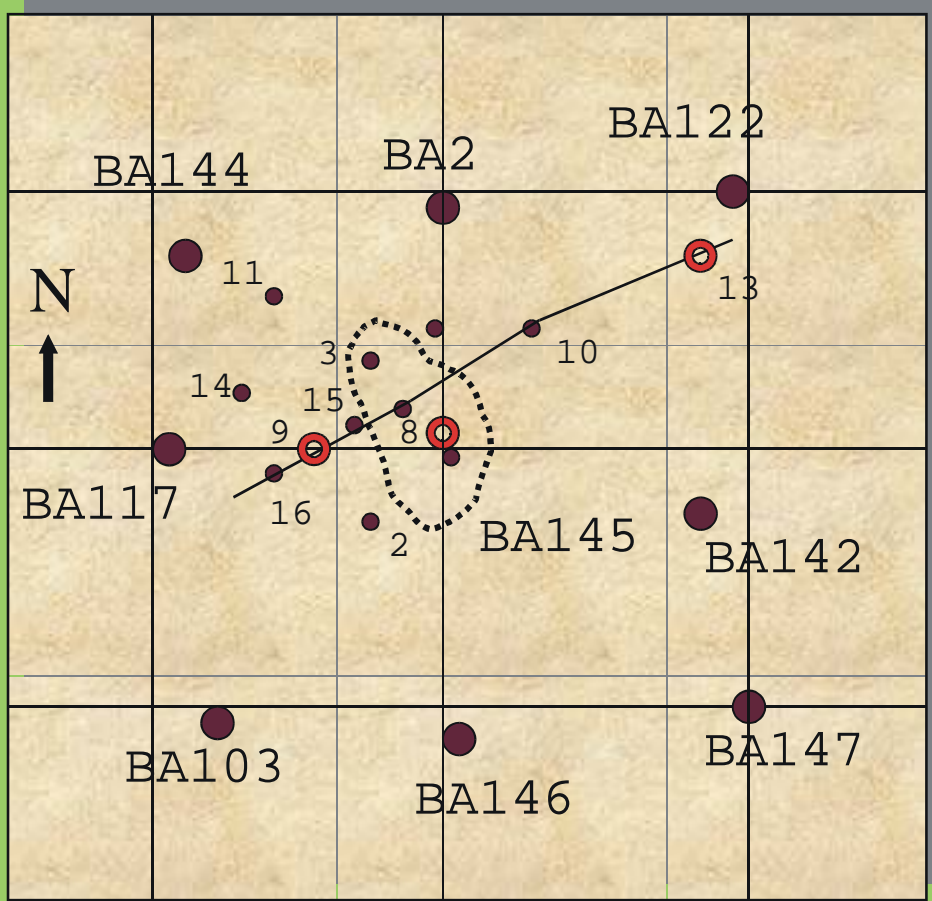
INTRODUCTION

The lanthanides are analogues to trivalent actinides, because some Rare Earth Elements (REEs) occur as radionuclides in the decay series of nuclear fission and can be found in nuclear waste or in the fallout as a result of nuclear accidents.

In the uranium deposits of Oklo (Gabon), nuclear fission reactions occurred 2 billion years ago, which disseminated fission products through the environment. Some were retained in the source term (uraninite), and others migrated far from the nuclear reactor and were retained by the materials of the host rocks (sandstones), producing isotopic anomalies in their elements. Their study is useful to establish analogies between the behaviour of geological systems in natural reactors, and the processes that lead to the containment or migration of fission products and actinides in nuclear waste repositories.

The sandstones samples come from two boreholes placed near (7m, and till 21m deep), and far away (25m, till 21m deep) from the Bangombé natural reactor.

The isobaric interferences caused by Barium oxides and certain elements, and the impossibility to apply mathematical corrections (because of these isotopic variations) make necessary a chemical separation before mass spectrometric analysis.



CHEMICAL COMPOSITION OF THE URANINITE

MAJOR ELEMENTS

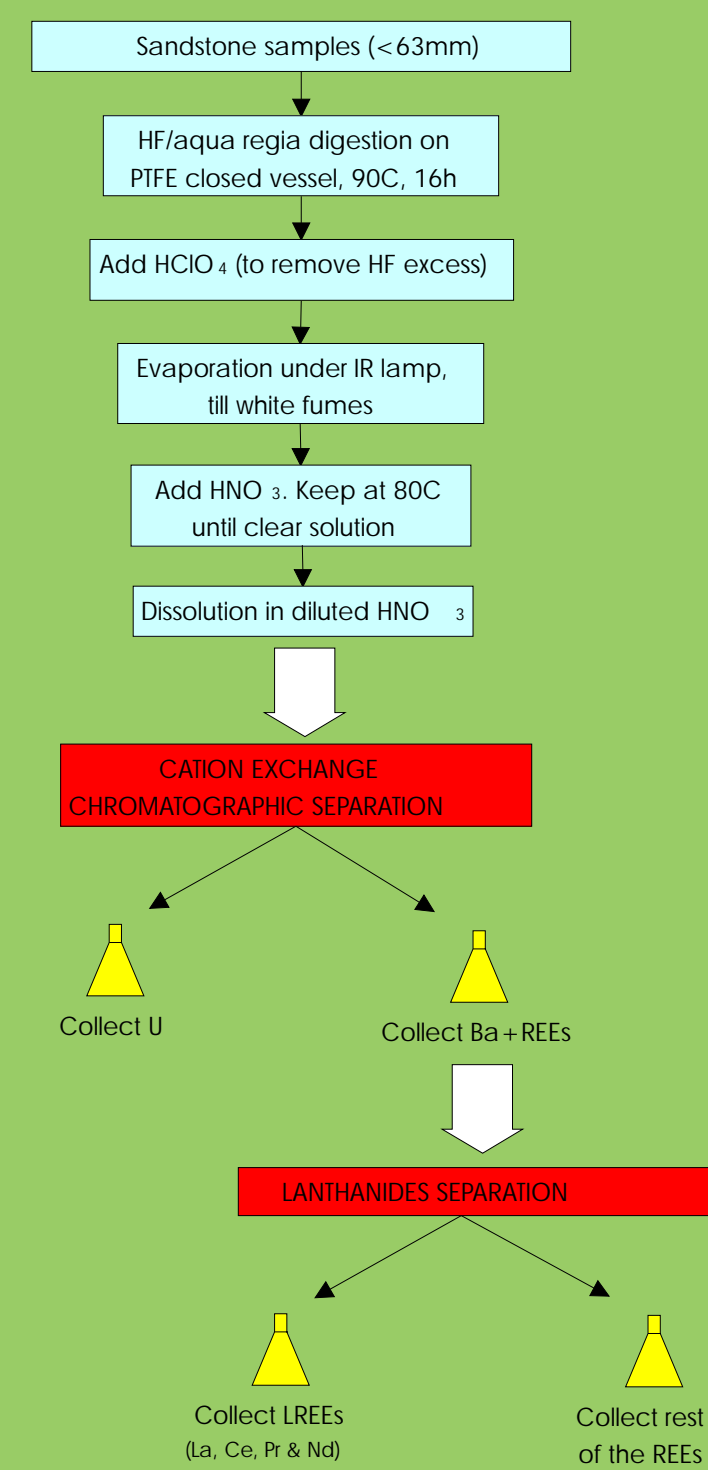
UO ₂	62.5 %
PbO	6.8 %
Al ₂ O ₃	1.6 %
(Fe ₂ O ₃) _T	0.81 %
MnO	0.053 %
MgO	0.057 %
CaO	0.71 %
Na ₂ O	0.64 %
K ₂ O	1.2 %
TiO ₂	0.061 %
P ₂ O ₅	0.20 %

SiO₂, S, Organic matter (OM), H₂O and H₂O not determined

MINOR AND TRACE ELEMENTS

Elements	Concentration (mg Kg ⁻¹)	Elements	Concentration (mg Kg ⁻¹)
Be	13	Cs	207
V	83	Ba	1100
Cr	26	La	125
Co	20	Ce	325
Ni	515	Pr	155
Cu	20	Nd	530
Zn	4.0	Sm	25
As	64	Eu	17
Rb	860	Gd	25
Sr	50	Tb	3.2
Y	41	Dy	3.8
Zr	1075	Ho	0.65
Mo	75	Er	1.4
Ru	69	Tm	0.36
Rh	24	Yb	0.66
Pd	37	Lu	0.18
Cd	0.75	W	3.2
Sn	32	Bi	14
Sb	1.0	²³² Th	255

EXPERIMENTAL PROCEDURE



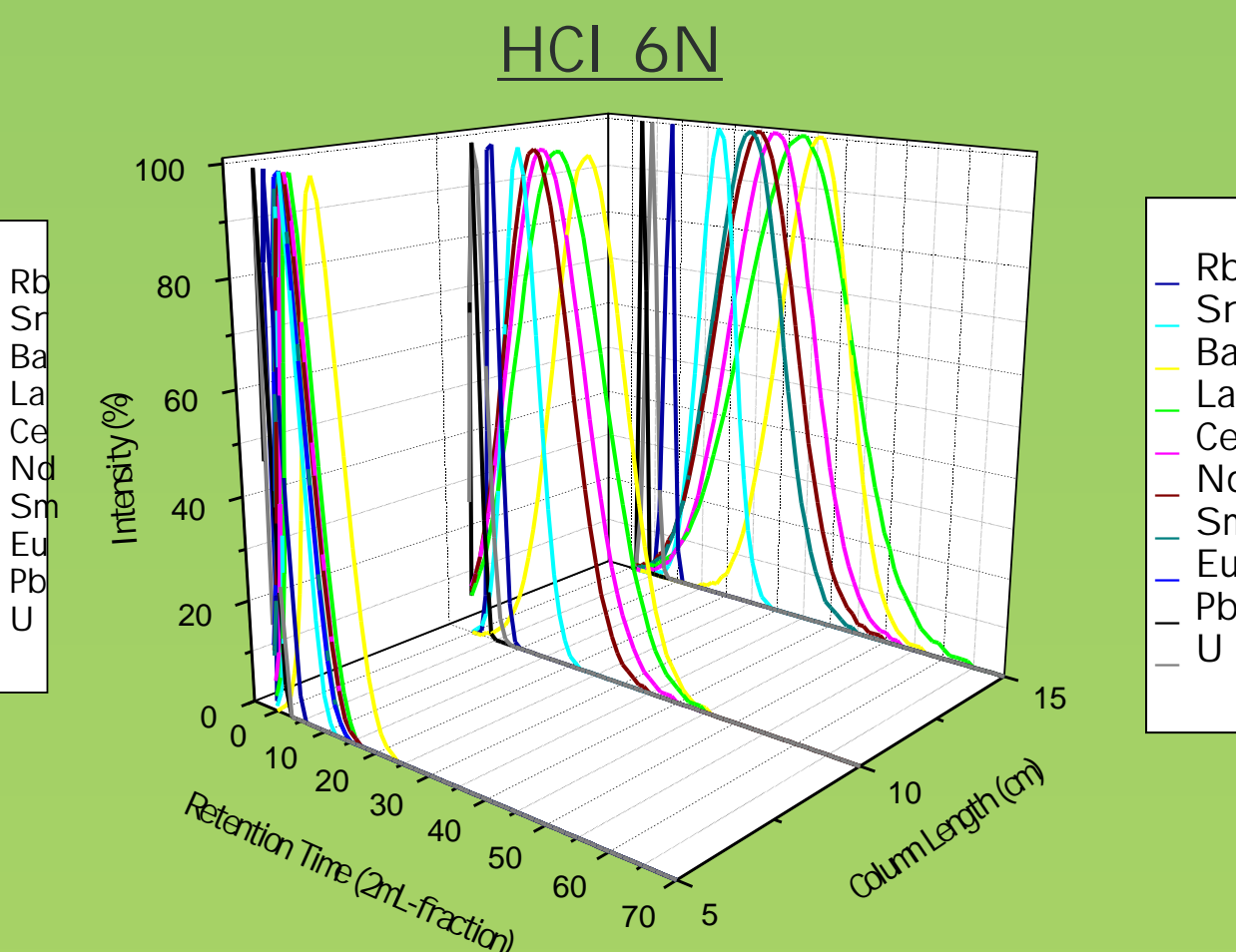
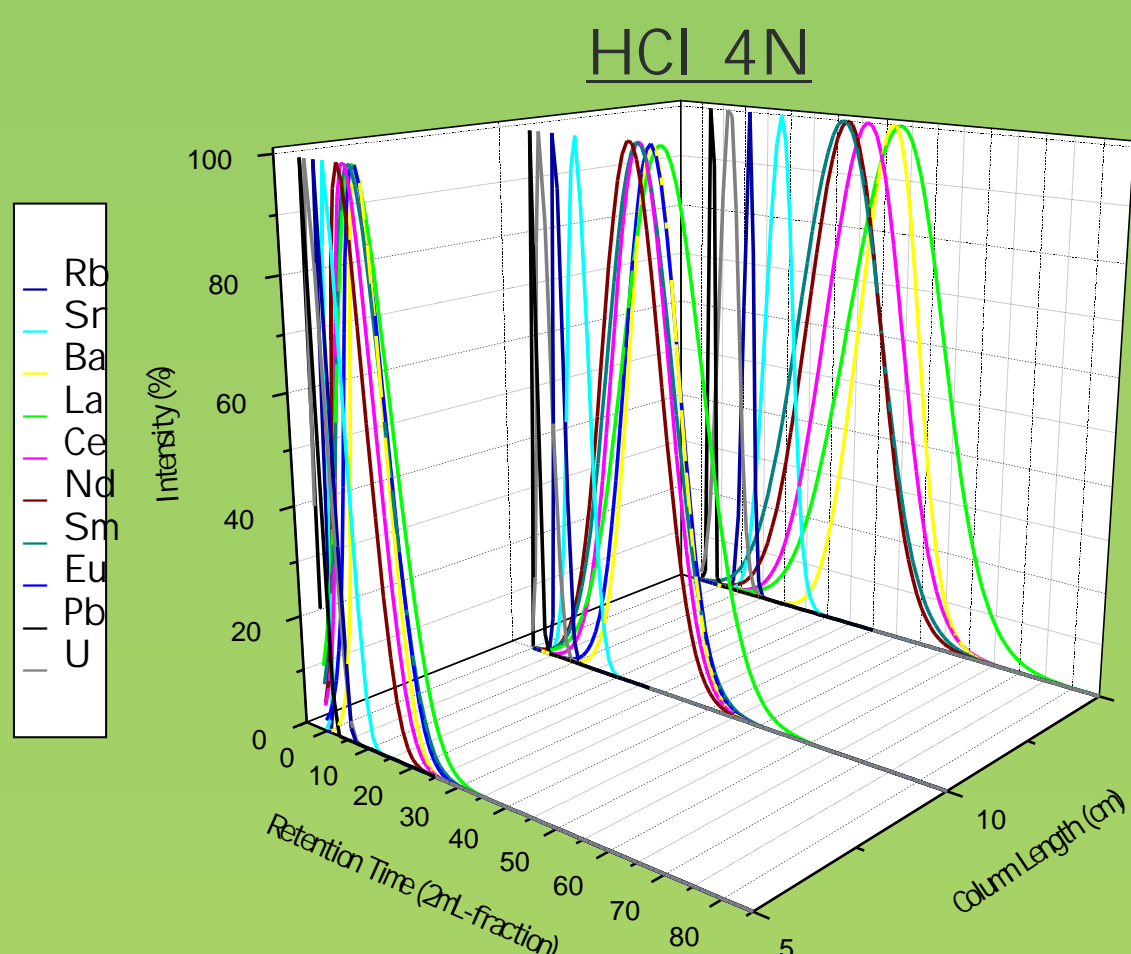
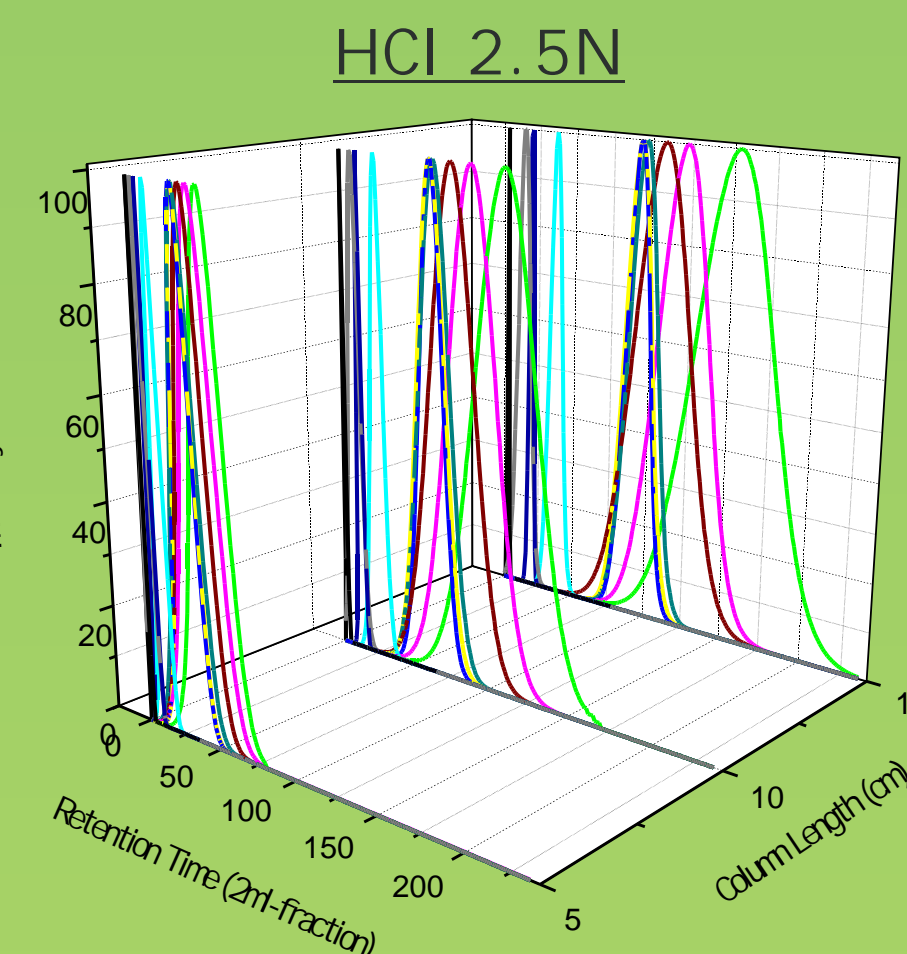
OPERATING CONDITIONS

- Sample Introduction System: Gilson peristaltic pump (1mLmin⁻¹ flow)
- Incident Power: 1300W
- Reflected Power: <5W
- Argon Flows:
 - coolant gas flow: 15Lmin⁻¹
 - auxiliary gas flow: 1.2Lmin⁻¹
 - nebuliser gas flow: 0.9Lmin⁻¹
- Type of Nebuliser: Meinhard
- Sampling Interface:
 - sampling cone: Ni, 1.1mm diameter
 - skimmer cone: Ni, 0.8mm diameter
 - accelerator cone: Ni, 0.8mm diameter
 - space between cones: 8mm
- Analyser : quadrupole Balzers QMS 511 mass analyser.
 - rod diameter: 16mm
 - rod separation: 21.16mm
 - rod length: 300 mm
- Detector: electron multiplier
- Scan Parameters:
 - Channels per a.m.u: 16
 - Scans: 4
 - Passes per scan: 6
 - Dwell time: 16ms

CATION EXCHANGE CHROMATOGRAPHIC SEPARATION

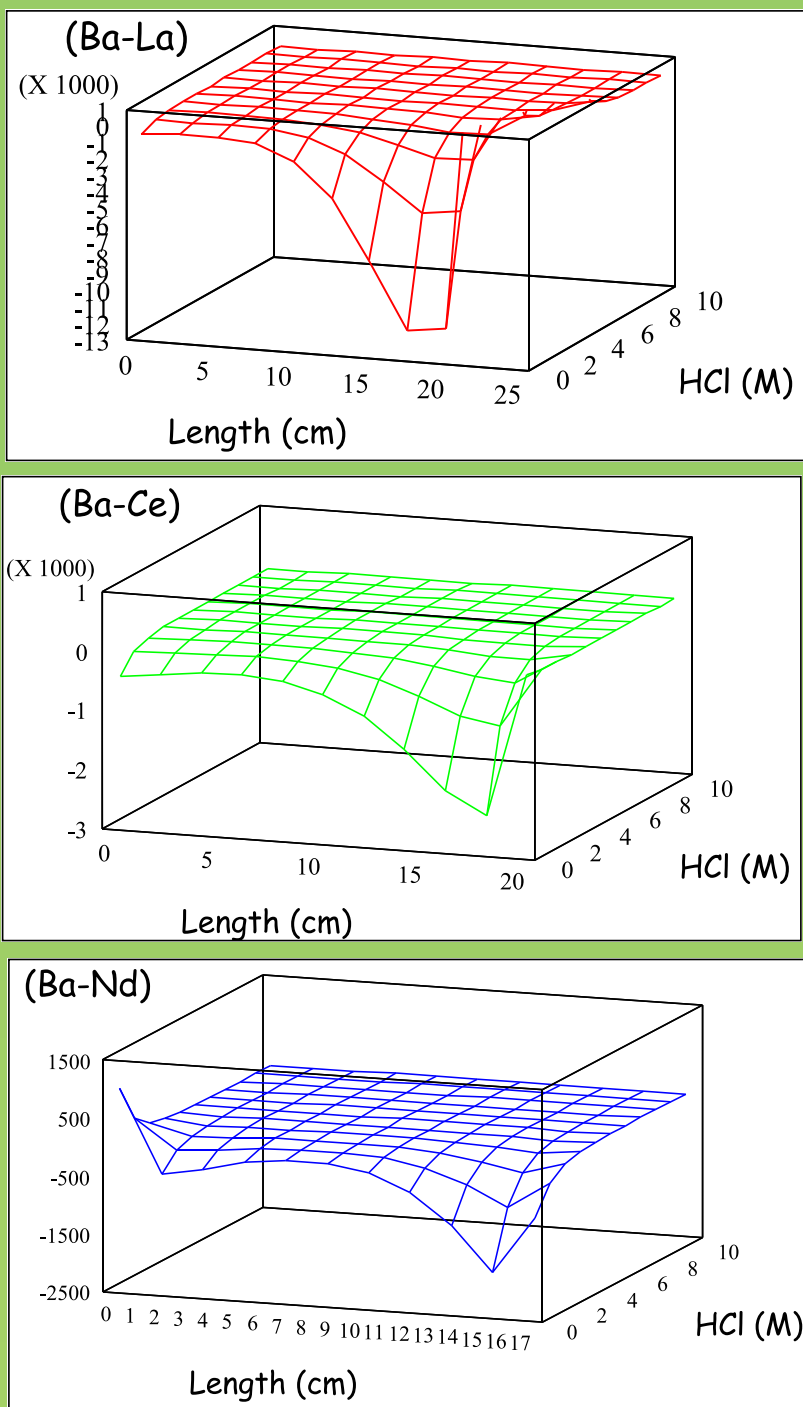
To separate the lanthanides from the rest of the components a cation exchange resin, DOWEX 50W-X8 (100-200 mesh), was used. In order to develop the appropriate separation procedure, several experiments were carried out:

	5cm column			10cm column			15cm column		
	HCl 2.5N	HCl 4N	HCl 6N	HCl 2.5N	HCl 4N	HCl 6N	HCl 2.5N	HCl 4N	HCl 6N
Conditioning	20mL	20mL	--	20mL	30mL	--	20mL	40mL	--
2mL-fraction collected	50	50	25	100	75	50	150	100	65
Wash (HCl 6M)	30mL	40mL	60mL	30mL	50mL	60mL	40mL	60mL	60mL



The separation is most favorable working with long columns and/or very diluted acids. Big ionic charges make cation-resin unions stronger and more difficult to brake. That's why the alkalines (monovalents) appears at the beginning of the chromatograph, and the lanthanides (trivalents) at the end. But also as big as the ionic ratio is, the resin traps better the cation and its elution carries out slowly: $r_{Ce} > r_{Nd} > r_{Sm} > r_{Eu}$... $RT_{Co} > RT_{Nd} > RT_{Sm} > RT_{Eu}$...

The lanthanides have similar chemical properties, so they elute as a group, together with Barium. The individual separation of the entire group is nearly impossible, as it's indicated in the following graphics:

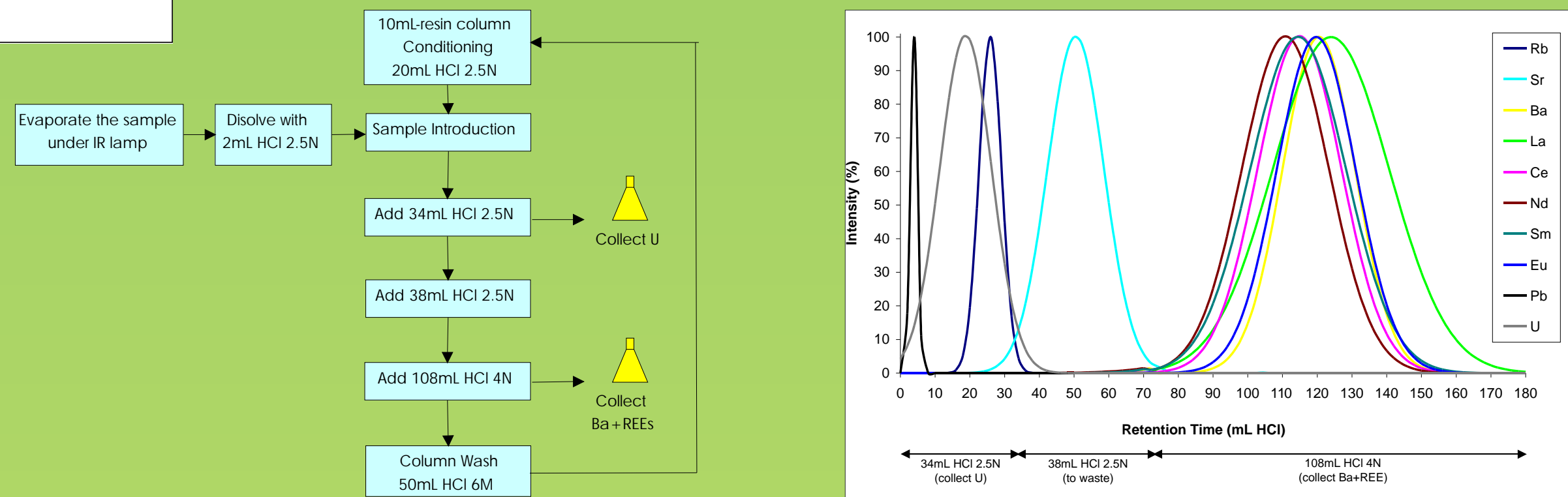


The graphics represent the retention time difference (as 2mL-fraction) between Ba and the lanthanide (La, Ce or Nd) depending on the column length and the HCl concentration, adjusting the experimental data to the Boltzmann equation:

$$y = \frac{A1 - A2}{1 + e^{(x - x_0)/dx}} + A2$$

For an optimal individual separation a 16-18cm-resin column and HCl 2-4N are needed. But this separation takes place at the 11000, 2500 and 1700 2mL-fraction, for the La, Ce and Nd, respectively (negative sign just means Barium elutes before). The required volume of HCl will be 22L, 5L and 3.4L, for each element. That makes cation exchange resins unsuitable for individual lanthanide separation, but a very useful first step to reach the final aim of these studies.

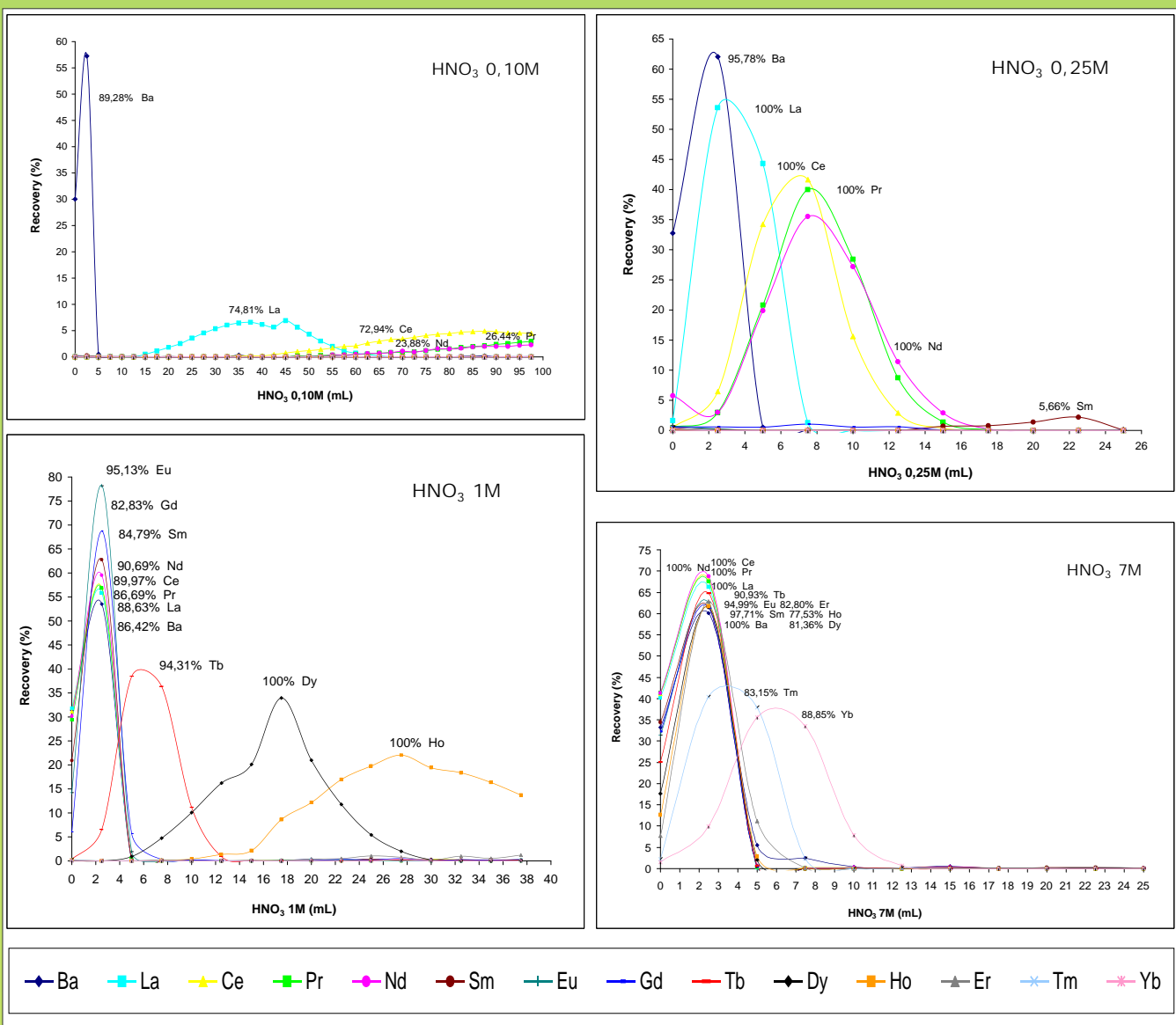
PROPOSED EXPERIMENTAL PROCEDURE



LANTHANIDES SEPARATION

A simple and easy way to isolate lanthanides is using Eichrom Ln Resin columns. This resin contains di(2-ethylhexyl) orthophosphoric acid (HDEHP), a specific extractant for lanthanides. To recover them from the resin, HNO₃ was used.

Four experiences were carried out using different acid concentrations: HNO₃ 0.1, 0.25, 1 and 7M. In all of them, 2.5mL of a 500ppb Ba and 50ppb REEs solution were used, and 2.5mL-fractions were collected.

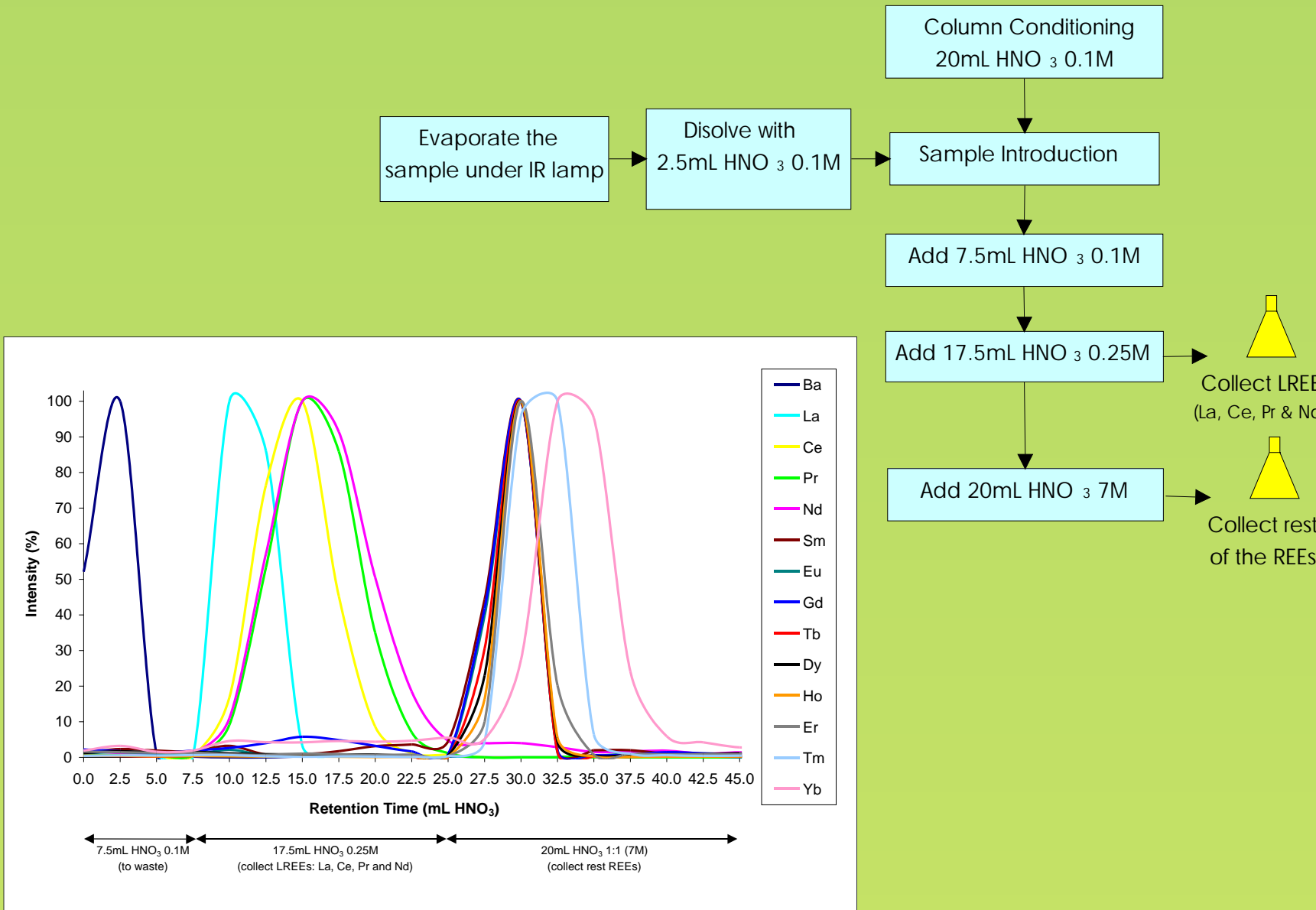


The micro-columns do not retain Barium, and appears at the beginning of the chromatographs (with HNO₃ 0.1M there's a good separation of Ba and La).

With HNO₃ 0.25M there is a small interval between the end of the chromatographs of the La, Ce, Pr and Nd, and the beginning of the Sm's one. This interval can be used to make a separation inside lanthanides into Light Rare Earth Elements (LREE's) and Heavy Rare Earth Elements (HREE's).

With HNO₃ 0.10M, Lanthanum is practically isolated from the rest of the elements, but the recovery is not very optimal (just 74,81% of the total La, without considerable contributions of Ce, Pr and Nd).

PROPOSED EXPERIMENTAL PROCEDURE



CONCLUSIONS

- Lanthanides have similar chemical properties and the elemental separation of the group requires several steps.
- Cation exchange chromatographic separation is an easy method to separate lanthanides and eliminate the ICP-MS interfering elements. Barium elutes together with the group. Individual lanthanide separation with this technique is quite inappropriate.
- With Ln Resin Columns, the remaining Barium can be removed from the sample, and a separation into LREEs and HREEs is possible.

FUTURE WORKS

- Develop an appropriate and simple method to get the individual lanthanide separation, with a high recovery percentage and without appreciable contributions of the other elements of the group.
- Make isotopic analysis of some lanthanides and study their alterations in relation to its natural composition.
- Design an online working method, to couple a lanthanides separation system with the ICP-MS analysis.
- Make sequential lixiviation experiments with the samples, in order to determinate which geological materials hold the REEs and therefore with what kind of materials radioactive waste repositories must be built.

The authors would like to acknowledge M^a Amor Calderón the careful sample preparation.

REFERENCES

- D. Aubert, P. Stille, A. Probst, F. Gautier-Lafaye, L. Pourcelot, M. Del Nero. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **66**, 3339 (2002)

- S. K. Sahoo, H. Yonehara, K. Kurotaki, K. Shiraishi, V. Ramzaev, A. Barkovski. *International Radiation Protection Association 10th Congress (Hiroshima, 2000)*

- K. B. Krauskopf. *Chemical Geology*, **55**, 323 (1986)

- L. Perna, F. Bocci, L. Aldave de las Heras, J. de Pablo, M. Betti. *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 1166 (2002)

- W. Zhu, E. W. B. de Leer, M. Kennedy, G. J. F. R. Alaerts, Fresenius *J. Anal. Chem.*, **360** (1), 74 (1998)

- F. Gauthier-Lafaye, P. L. Blanc, J. Bruno, L. Griffault, E. Ledoux, D. Louvat, V. Michaud, M. Montoto, V. Oversby, L. Pérez del Villar, J. Smellie. *Nature*, **387**, 337 (1997)

- A. J. Quejido, M. Fernández Díaz, L. Pérez del Villar, A. Gajate. *Análisis Isotópico de Ru mediante Espectrometría de Masas con fuente de Plasma y su aplicación al cálculo de los rendimientos de fisión en el reactor nuclear de Bangombé (Gabón)*. 28 Reunión Anual de la Sociedad Nuclear Española (Salamanca, 2002)

- L. Pérez del Villar, J. S. Cózar, J. Pardillo, M. Pelayo, B. Asensio, M. A. Lejajo, J. M. Durán. *Preliminary Mineralogical Results from the Bedrock and Fracture Fillings at Bangombé Site (Gabon)*. First annual progress meeting of the Oklo-Natural Analogue Phase I I Project. (1997)

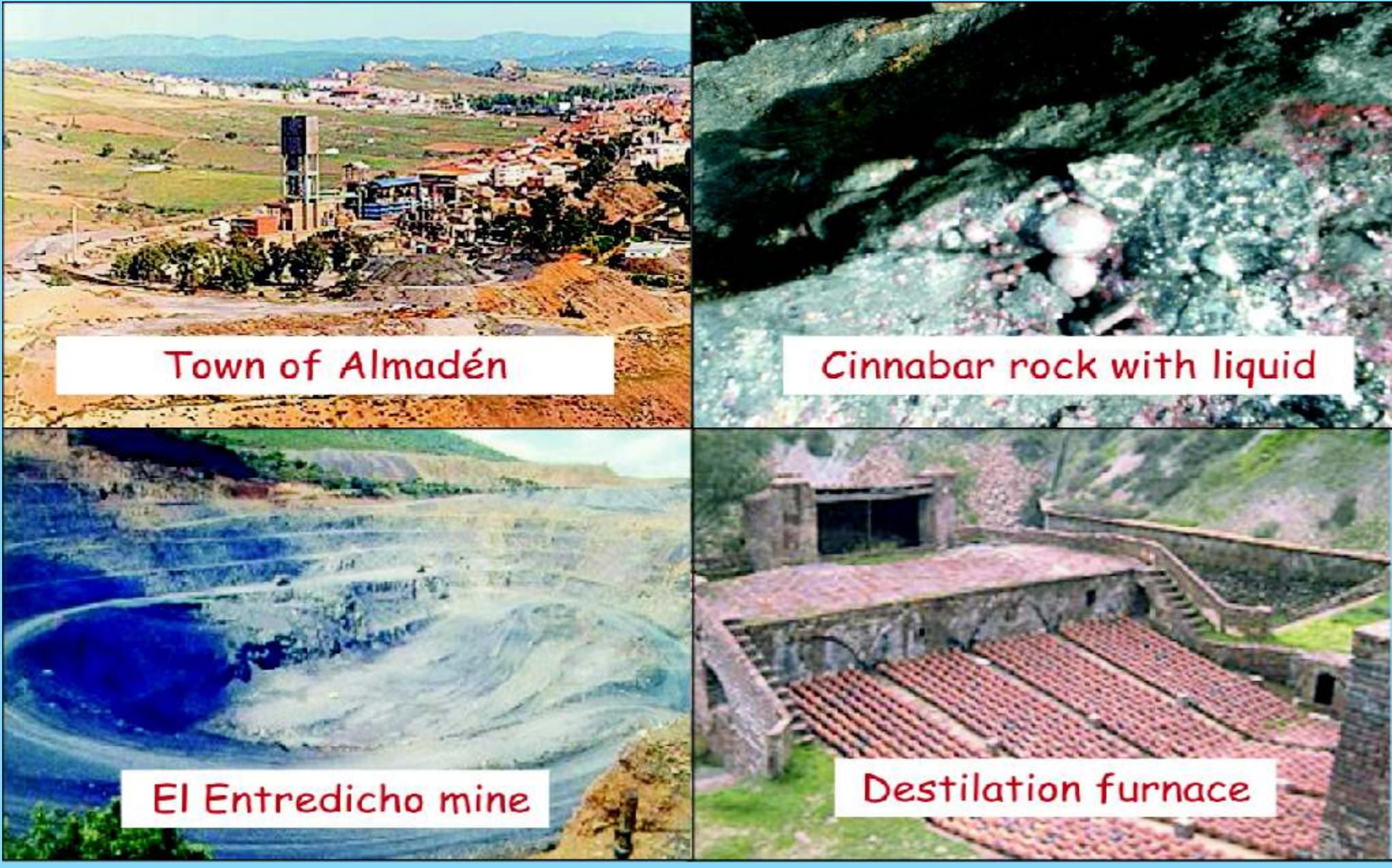
- K. L. Nash, M. P. Jensen. *Separation Sci. and Tech.*, **36** (5&6), 1257 (2001)

DISTRIBUTION OF MERCURY AND TRACE ELEMENTS IN A SOIL PROFILE FROM ALMADEN AREA

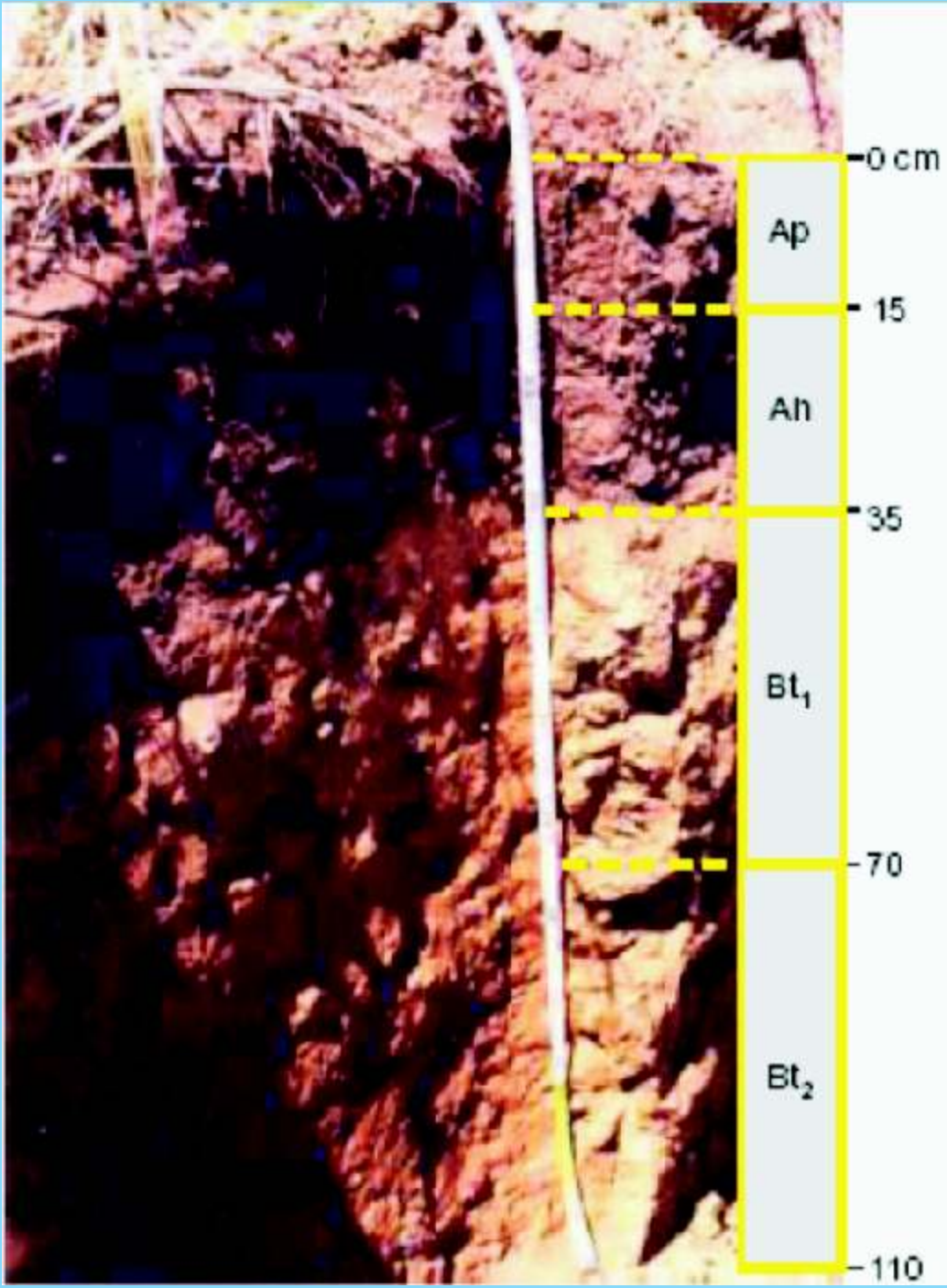
A. J. Quejido, M. Fernández, D.M. Sánchez, C. Hernández, M. Gonzalez, M. Aldea, R. Morante, R. Martin, T. Schmid, R. Millán
Environmental Impact of Energy Department. CIEMAT. Avda. Complutense, 22. 28040- Madrid (SPAIN)

Soils from Almadén area (Central Spain) contains high total mercury levels (20-100 ppm). Besides the volcanic-sedimentary origin of mercury, further deposition of this heavy metal proceeds from the airborne emissions released from an old metallurgical plant situated in the proximity of the selected study area as well as from the mining activities carried out in the area over the past millenniums.

The results on the application of a selected Sequential Extraction Procedure to a soil profile are presented and discussed. Although Selective Extractions cannot identify all specific compounds, they do provide much-needed information on the biogeochemical behavior of metals under environmental conditions.



EXPERIMENTAL

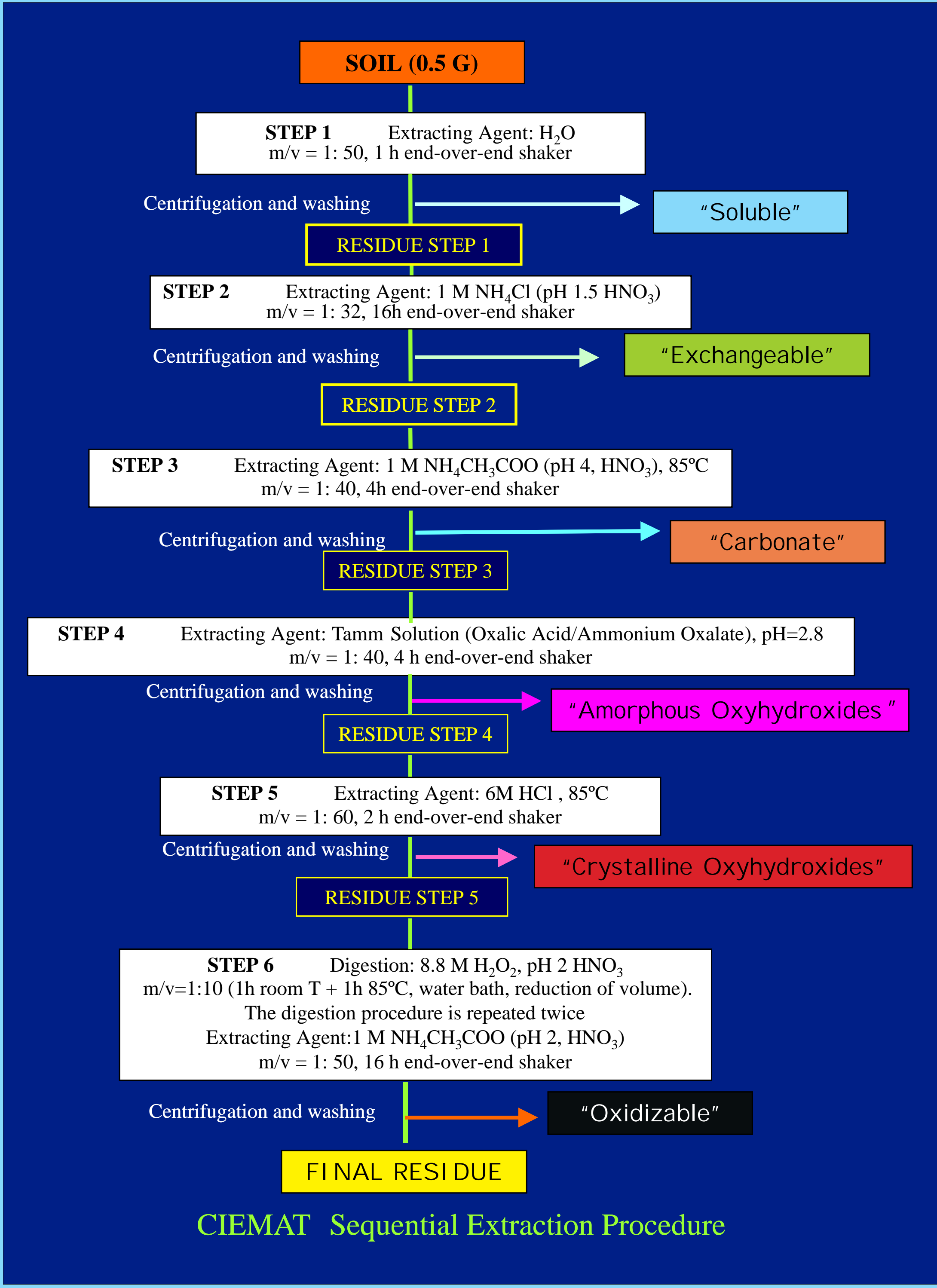


Samples were collected from Ap, Ah, Aah, Bt₁ and Bt₂ horizons, air-dried and sieved to separate the <2 mm size fraction. After, they were ground and homogenised with an agate mortar and sieved with a mesh to obtain a particle size < 420 µm. Samples were treated using the Sequential Extraction Protocol (SEP) developed in CIEMAT.

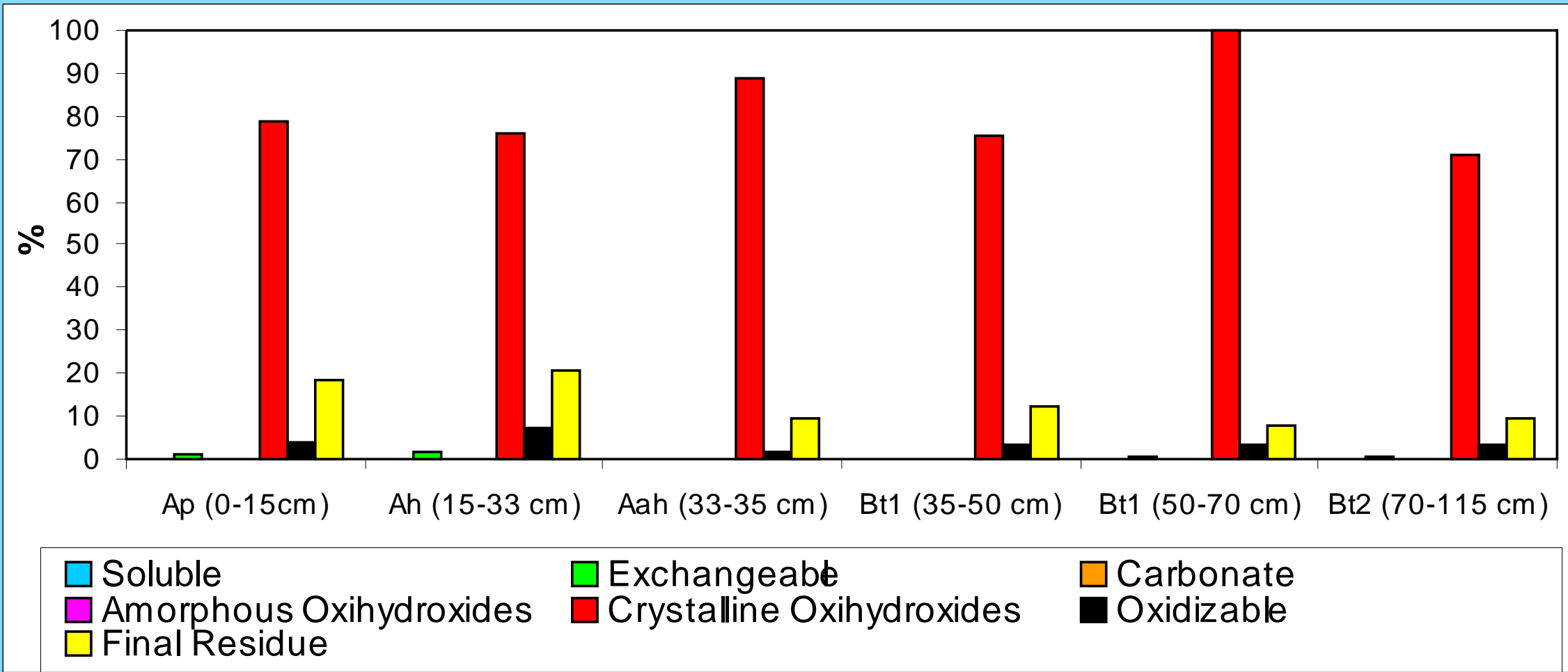
- Total mercury contents in soil samples were measured using an Advanced Mercury Analyser AMA-254.
- Mercury contents in the extracts were analysed with a Finnigan MAT SOLA ICP-MS.
- Major, minor and trace elements were analysed by ICP-AES, with a Jobin Yvon 48 and 38 VHR spectrometer, using matrix-matching method.
- Chemometrical analysis of the data was performed using Statgraphics statistical package.

HORI ZON	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	MgO (%)	MnO(%)	Na ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	TiO ₂ (%)	Ba	Co	Cr	Cu	Ni	Sr	Zn	Hg
Ap (0-15 cm)	11.0	1.4	8.4	1.10	1.2	0.12	0.81	0.35	2.5	410	63	133	33	88	88	126	35.7
Ah (15-33 cm)	11.5	1.4	8.6	1.14	1.3	0.13	0.91	0.36	2.6	433	66	134	34	93	92	126	19.3
Aah (33-35 cm)	11.4	1.9	8.1	1.14	1.2	0.13	0.85	0.37	2.5	460	65	133	34	89	103	124	25.7
Bt1 (35-50 cm)	13.4	0.87	9.0	1.20	1.3	0.13	0.93	0.36	2.6	447	65	137	32	90	84	130	67.6
Bt1 (50-70 cm)	13.4	0.85	9.1	1.19	1.3	0.11	0.85	0.36	2.5	459	62	137	31	92	82	132	36.8
Bt2 (70-115 cm)	13.8	0.79	8.9	1.11	1.3	0.10	0.80	0.34	2.4	460	60	130	30	85	81	133	41.3

Results of bulk contents are expressed in ppm unless indicated



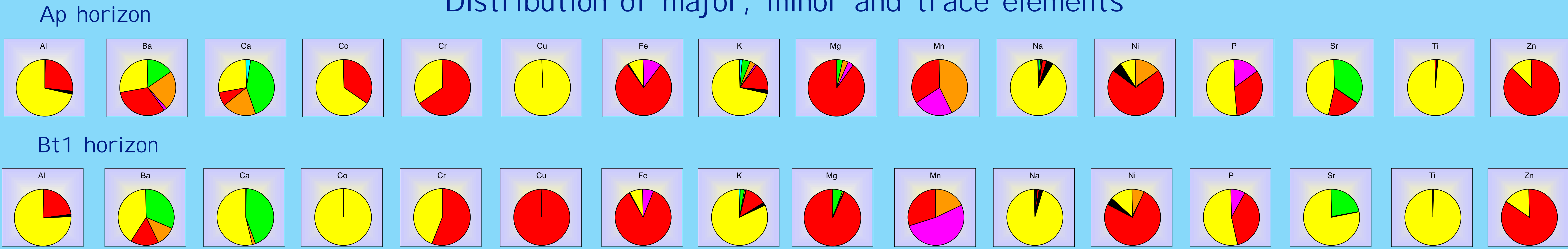
RESULTS AND DISCUSSION



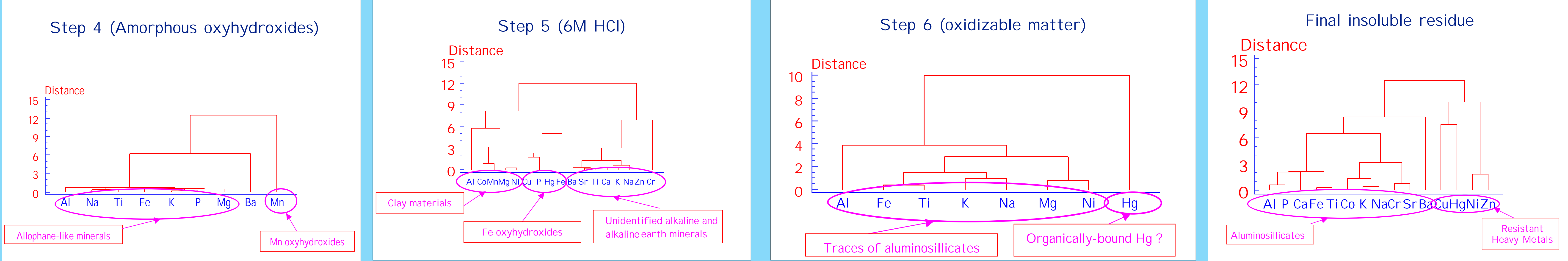
Mercury distribution

- ☞ The total content of mercury in all the horizons ranged from 19-67 µg g⁻¹.
- ☞ The distribution of mercury among the different fractions of the SEP in all the horizons indicates a similar behaviour. The percentage of Hg extracted in the Crystalline Oxyhydroxide fraction (6M HCl) was exceptionally high (75-100 %) with respect to the Hg removed in the other steps. However, there was also significant amounts of Hg in the final residue (9-20 %)

Distribution of major, minor and trace elements



Statistical analysis of some steps of the sequential extraction procedure



- Calcium is the main element in the water soluble step, indicating the presence of gypsum in all the horizons.
- About exchangeable cations, calcium and in less extent magnesium, strontium and barium, are the elements included in the interlaminar space of clay materials.
- Important amounts of calcium and manganese are extracted in the carbonates step, indicating the possible presence of calcite and rodochrosite.
- Significant manganese and iron are dissolved in the amorphous oxyhydroxides step. Although percentage of Fe extracted is low (< 10%), the corresponding absolute values are higher than 2000 ppm.
- The use of 6M HCl promotes the dissolution of crystalline Fe oxyhydroxides and some clayed materials, indicated by the presence of significant amounts of Al and Mg in the extract. The high Hg content in the extract indicates that this element is strongly associated to crystalline Fe oxyhydroxides and to the possible presence of acid soluble species of mercury.
- The composition of the final residue indicates that resistant aluminosilicates and accessory minerals have not been dissolved in the previous steps.

CONCLUSIONS

- ✓ Inorganic Hg(II), not sulphide, is the predominant species after the application of this Sequential Extraction Procedure.
- ✓ The distribution of mercury, as well as major and some trace elements, in the different steps of this specific Sequential Extraction Procedure indicates that there are no differences along the soil profile. The percentage of Hg extracted with 6M HCl is exceptionally high with respect to the Hg removed in the other steps.

REFERENCES

1. T. Schmid, R. Millán, R. Vera, A. Tallos, F. Recreo, A. Quejido, D.M. Sánchez, M. Fernández. 8th International Conference on Contaminated Soil, Gent, Belgium, 12-16 May, 2003.
2. L. Pérez del Villar, A. Quejido, M.T. Crespo, M. Sánchez, J.S. Cózar, M.P. Galán, M. Fernández, Trends in Geochemistry, 2, 19-42 (2002).
3. Quejido A. J., Sánchez D.M., Fernández M., Millán R., Vera R., Schmid T., Morante R., Martín R., Gonzalez M., Aldea M. XXXIII Colloquium Spectroscopicum Internationale. Granada, 7-12 Sep 2003.
4. Sánchez D.M., Quejido A. J., Fernández M., Millán R., Vera R., Schmid T., Aldea M., Gonzalez M., Martín R., Morante R. XXXIII Colloquium Spectroscopicum Internationale. Granada, 7-12 Sep 2003.
5. Carrasco J., Manzanares P., Tallos A., Recreo F., Vera R., Sánchez D.M., Quejido A., Murillo J.M., Escalada R., Fernández M., Martínez J.M., Final Report Bioremediation and Economical Renewal of Industrially Degraded Land Using Biomass Fuel Crops. Biorenew. European Commission. ENV4-CT97-0610. (2001).

DESARROLLO DE UN PROGRAMA INFORMÁTICO DE CONTROL Y ADQUISICIÓN DE DATOS EN TIMS Y SU APLICACIÓN AL ANÁLISIS ISOTÓPICO DE GADOLINIO

C. Hernández, M. Fernández y A.J. Quejido
Departamento de Impacto Ambiental de la Energía
CIEMAT. Avda. Complutense, 22. 28040 - Madrid (ESPAÑA)

INTRODUCCIÓN

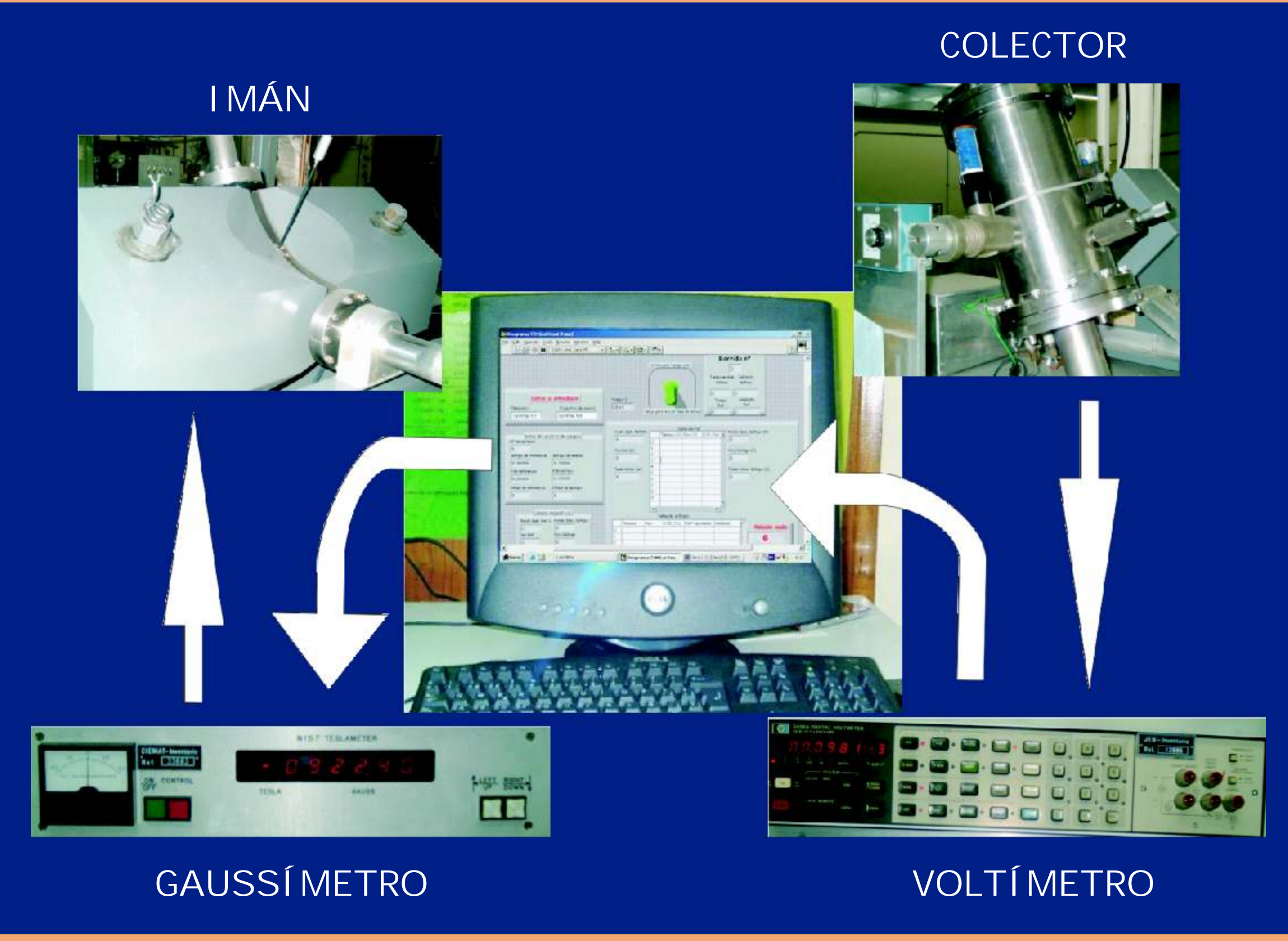
El análisis de tierras raras en general y gadolinio en particular es una herramienta muy útil para llevar a cabo estimaciones acerca del almacenamiento de los residuos radiactivos, utilizando estos elementos como homólogos a los productos de fisión y análogos a los productos de activación. Al ser poco abundante en la naturaleza y debido a que su relación isotópica no se ve alterada de forma natural, el gadolinio es un buen candidato para ser utilizado como trazador en el estudio de procesos de fisión.

El análisis isotópico de Gd ha sido llevado a cabo mediante Espectrometría de Masas de Ionización Térmica (TIMS). Para adaptar el espectrómetro, un prototipo del National Bureau of Standards (NBS, actual NIST) a una tecnología más moderna, se ha desarrollado un programa informático en entorno LabVIEW, que permite en gran parte el manejo del instrumento, el control de todo el proceso de medida y la adquisición y tratamiento de los datos obtenidos, de una manera sencilla y totalmente gráfica.

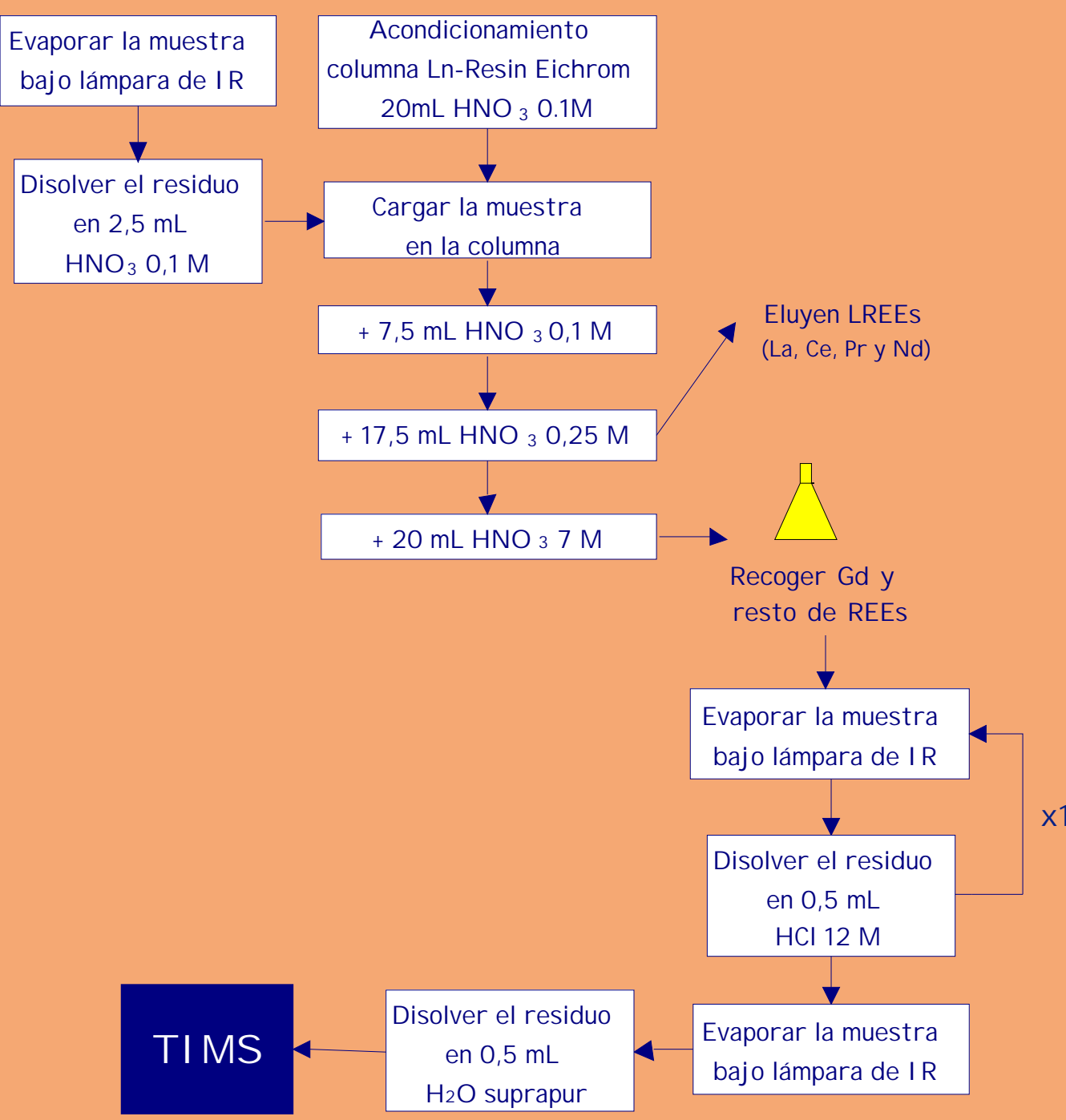


DESARROLLO DE UN PROGRAMA INFORMÁTICO DE CONTROL Y ADQUISICIÓN DE DATOS

El programa desarrollado selecciona el campo magnético en el que se medirán los iones, y envía la información al gaussímetro, el cual, a su vez, reenvía esta información al imán para que se posicione en el campo correspondiente. Los iones se detectan en el colector, conectado al voltímetro. El programa recibe del voltímetro el valor de la intensidad correspondiente a cada ión y posteriormente la procesa y emite un informe con los resultados.



ANÁLISIS ISOTÓPICO DE GADOLINIO



TRATAMIENTO DE MUESTRA

Previamente al análisis, es preciso realizar una separación del gadolinio de aquellos elementos de la matriz que puedan causar interferencias isobáricas y, por lo tanto, errores en la determinación de sus relaciones isotópicas.

La deposición habitual de la muestra como nitrato induce la formación de compuestos refractarios y óxidos de Gd, que requieren una mayor temperatura de ionización y no son térmicamente estables. En medio cloruro, el gadolinio forma un compuesto térmicamente estable y de menor temperatura de ionización.

PROCEDIMIENTO DE CARGA DE LA MUESTRA

- Filamento triple de renio.
- Cargar 10 µL de disolución en cada filamento lateral.
- Mantener a 0,5 A durante 15 minutos.

BÚSQUEDA DE PICOS

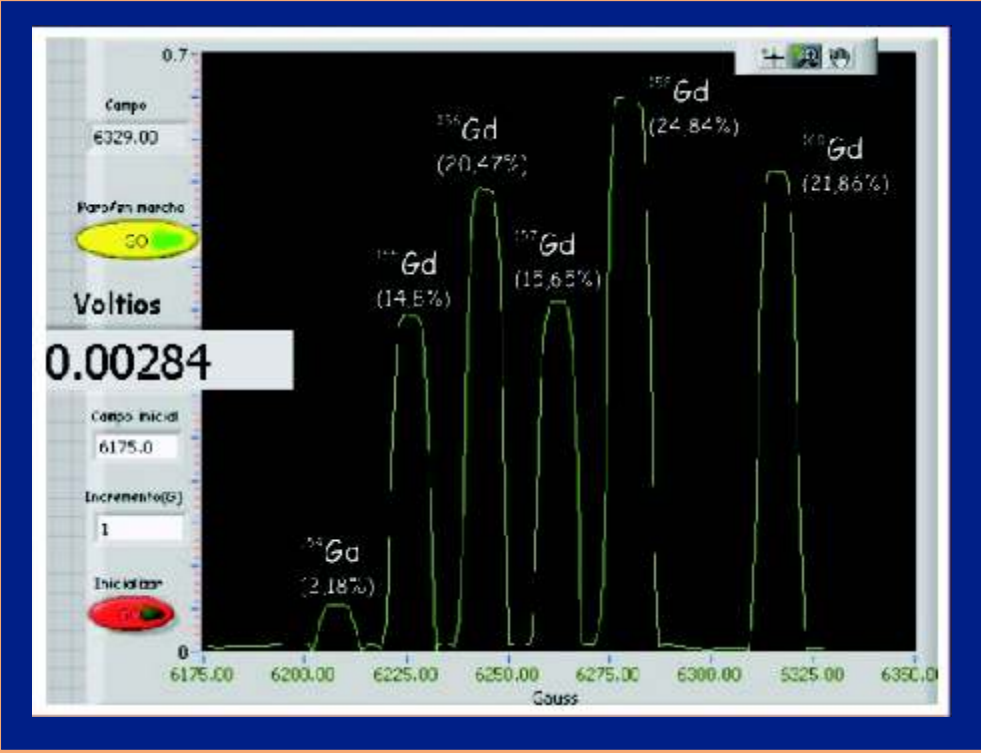
La señal que vamos a monitorizar es la correspondiente al Gd⁺. Para que la intensidad de los picos sea la máxima posible, es necesario comprobar que no se han formado óxidos de Gd. A mayor temperatura del filamento de ionización, más se favorece la descomposición de estos óxidos: disminuye la intensidad de su señal y aumenta la del Gd⁺.

Tiempo (min)	PATRÓN DE CALENTAMIENTO
0	La intensidad de corriente del filamento de ionización se pone a 3,0 Amp. La intensidad de los filamentos de evaporación se mantiene en 0 Amp.
2 - 10	La intensidad del filamento de ionización se incrementa en 0,1 Amp cada 2 min. En el minuto 4 se incrementa la intensidad de los filamentos de evaporación en 0,1 Amp cada 4 min. Aproximadamente en el minuto 10 la señal de Gd es detectable. La señal se enfoca hasta obtener la máxima intensidad.
12	La intensidad del filamento de ionización se aumenta en intervalos de 0,05 Amp cada 2 minutos, hasta que la señal de ¹⁶⁰ Gd alcanza 1V. Enfocamos.
30	Comienza la toma de datos. Se miden 4 relaciones isotópicas: 155/160, 156/160, 157/160 y 158/160. Se toman 10 series de datos de cada relación en los siguientes 50 minutos.

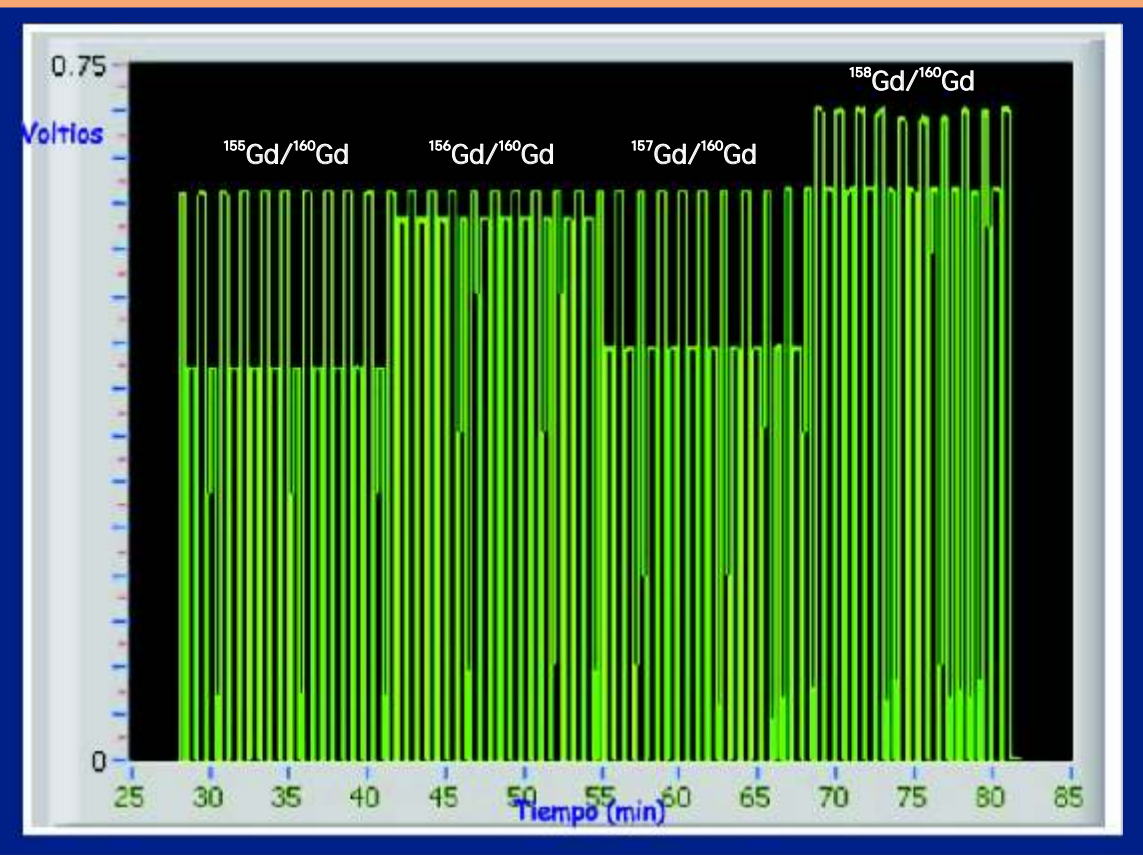
CONDICIONES INSTRUMENTALES

- Modo de operación: generación de iones positivos.
- Configuración de la fuente: filamento triple de renio.
- Tensión de aceleración: 9780 V
- Anchura de la rendija de la fuente: 0,007 "
- Anchura de la rendija del colector: 0,025 "
- Campos magnéticos: 5926 T (¹⁵⁵Gd), 5946 T (¹⁵⁶Gd), 5964 T (¹⁵⁷Gd), 5983 T (¹⁵⁸Gd) y 6021 T (¹⁶⁰Gd, isótopo de referencia).
- Toma de datos: salto de pico con medida de fondo a ambos lados.

RESULTADOS



	Relación Isotópica Obtenida	Relación Isotópica Corregida	Relación Isotópica Natural
155/160	0,6874 ± 0,0037	0,6786 ± 0,0052	0,67704 ± 0,00006
156/160	0,9523 ± 0,0085	0,943 ± 0,011	0,93641 ± 0,00008
157/160	0,7142 ± 0,0049	0,7087 ± 0,0065	0,71592 ± 0,00004
158/160	1,1451 ± 0,0064	1,1392 ± 0,0090	1,13632 ± 0,00011



- La señal permanece estable durante todo el proceso de medida, lo cual es fundamental a la hora de medir varias relaciones isotópicas de un mismo elemento.
- Es importante que la temperatura del filamento de ionización sea alta para que tenga lugar la descomposición de los óxidos de Gd, y la intensidad de los picos de Gd sea elevada.
- Las relaciones isotópicas obtenidas en la medida fueron corregidas con el FACTOR DE DISCRIMINACIÓN (0,9974 ± 0,0023), calculado según el modelo exponencial, y teniendo en cuenta el incremento de masa entre los dos isótopos medidos en cada caso.

CONCLUSIONES

- Se han desarrollado un programa informático y un método para el análisis isotópico de Gd por TIMS.
- Se ha comprobado que se reducen considerablemente las temperaturas de calentamiento de los filamentos introduciendo la muestra en forma de cloruro.
- El empleo de estas menores temperaturas hace que el factor de discriminación esté próximo a 1, su valor ideal.
- Los resultados obtenidos concuerdan con los valores tabulados para muestras de composición isotópica natural.
- Este método será aplicado para la determinación de alteraciones isotópicas de Gd en muestras procedentes del reactor nuclear natural de Bangombé (Gabón).

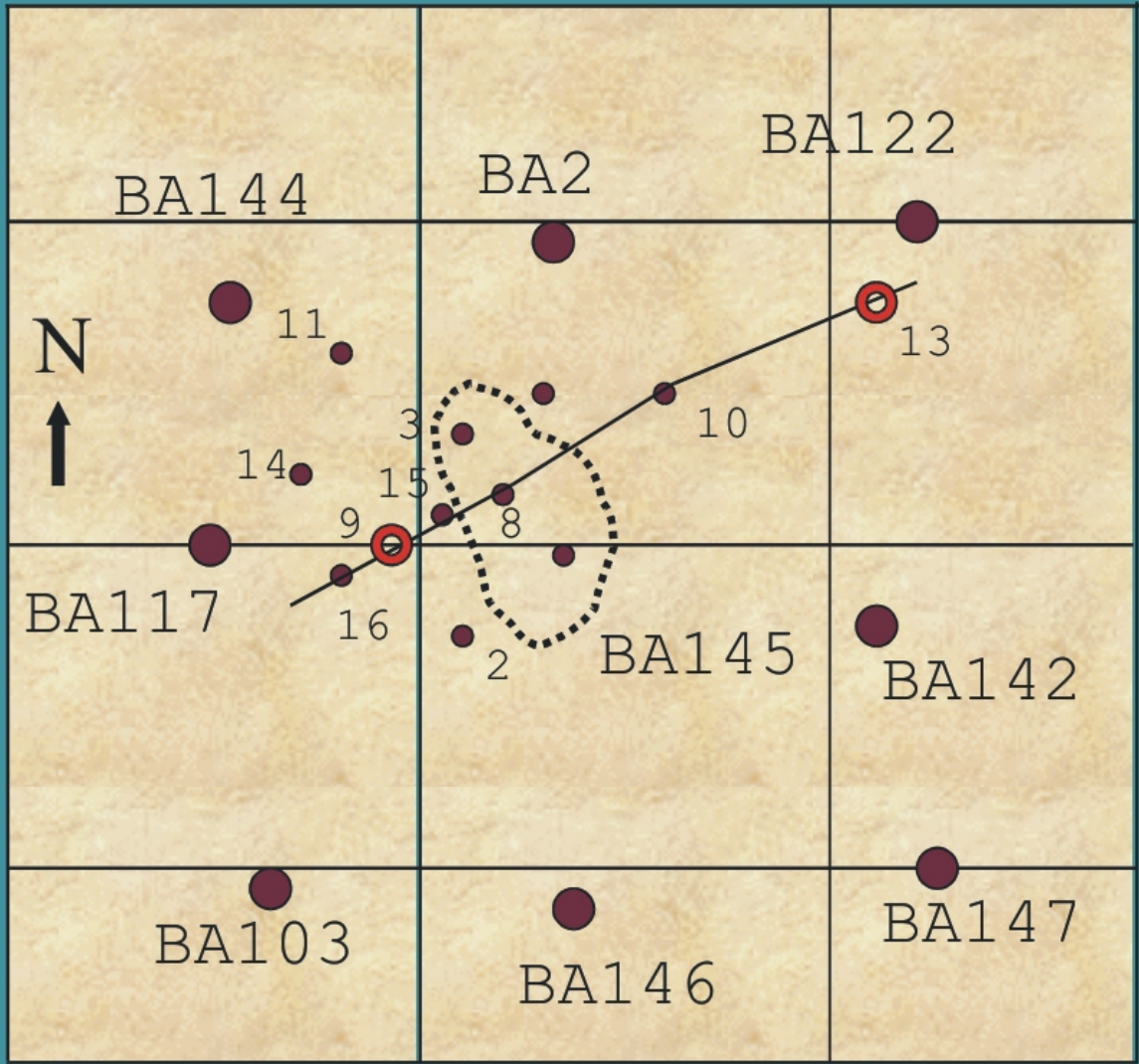
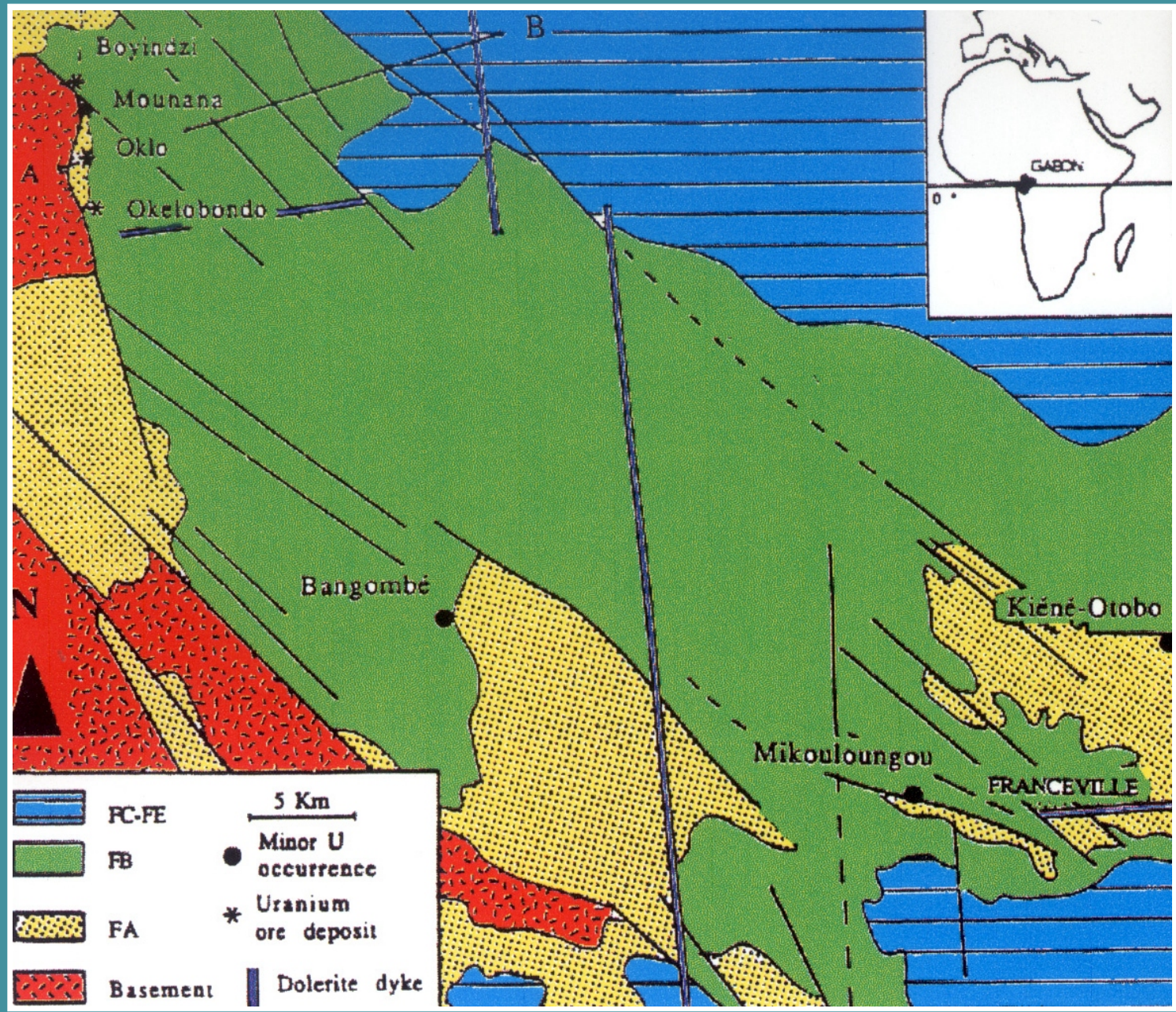
REFERENCIAS

1. K.B. Krauskopf, Chem. Geol., 55, 323 (1986).
2. H. Hidaka y M. Ebihara, Anal. Chem., 67, 1437 (1995)
3. I.T. Platzner. Chemical Analysis, 145, 329. John Wiley & Sons (1997)
4. C. Hernández, M. Fernández, A.J. Quejido, L. Pérez del Villar, A. Gajate y V. Aceña. "Preliminary studies of lanthanides separation from samples of the surroundings of the Bangombe (Gabon) natural nuclear reactor". Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIII. Granada (2003).

DISTRIBUTION OF RARE EARTH ELEMENTS (REEs) IN BEDROCKS IN THE SURROUNDINGS OF THE BANGOMBE (GABON) NATURAL NUCLEAR REACTOR

C. Hernández, M. Fernández and A.J. Quejido

Department of Environmental Impact of Energy. CIEMAT. Avda. Complutense, 22. 28040 - Madrid (Spain)



The interest in the study of Rare Earth Elements (REEs) has grown in the last decades due to their chemical analogy to some fission products and trivalent actinides, and they can be found in nuclear spent fuel or in the fallout as a result of nuclear accidents. The determination of REEs in soil samples is very important to obtain REE profiles, in order to foretell any possible environmental effect.

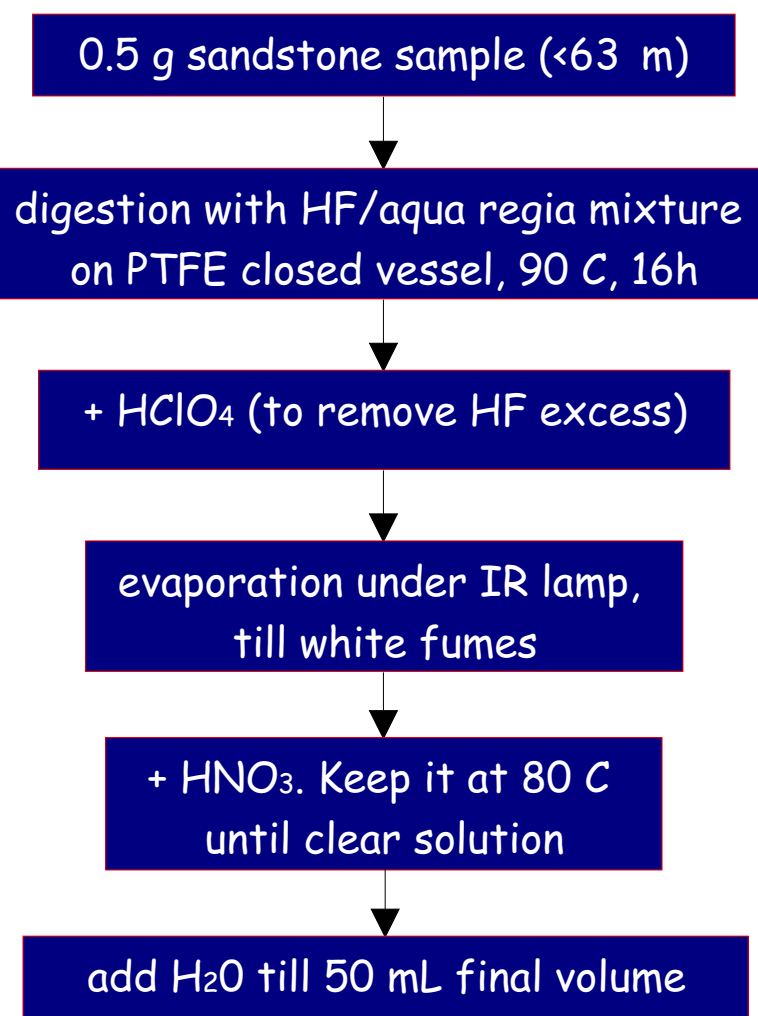
The uranium deposits of Bangombe (Gabon) host high-grade ores in which nuclear fission reactions occurred 2 billion years ago. These reactions disseminated fission products through the environment. Some of them were retained in the source term (uraninite). Others migrated far from the nuclear reactor and after were also retained by the materials of the host rocks (sandstones).

EXPERIMENTAL

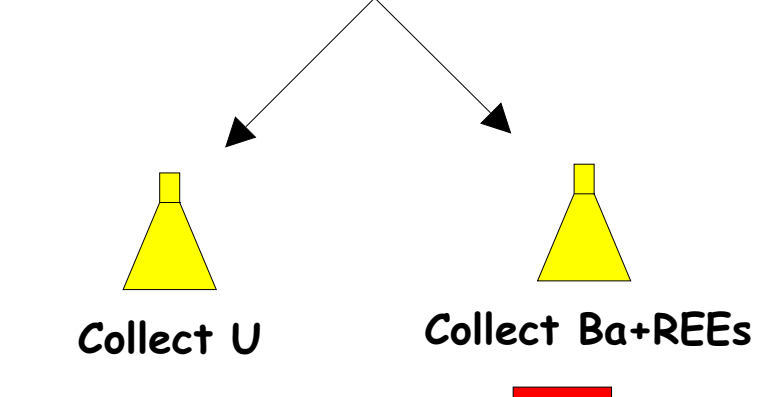
Sandstone samples come from two boreholes placed near (7m) and far away (25m) from the Bangombe natural reactor. The isobaric interferences, caused mainly by Barium and REEs oxides, make necessary to develop a REEs separation procedure, prior the ICP-MS analysis of the samples.

ICP-MS OPERATING CONDITIONS

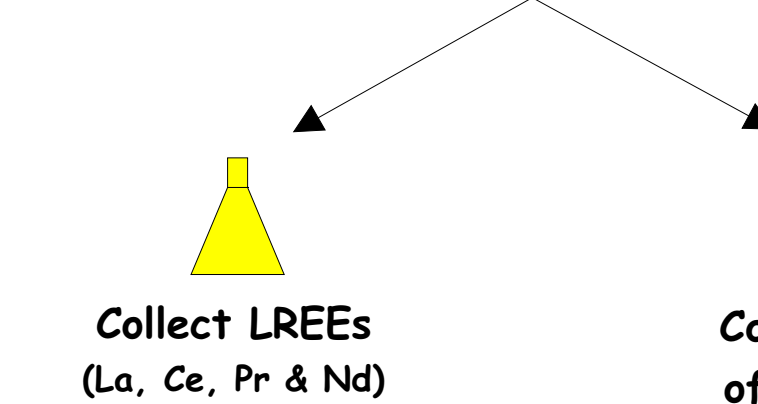
- Sample Introduction: Gilson peristaltic pump (1 mLmin⁻¹ flow)
- Incident Power: 1300 W
- Reflected Power: <5 W
- Argon Flows:
 - coolant gas flow: 15 Lmin⁻¹
 - auxiliary gas flow: 1.2 Lmin⁻¹
 - nebulizer gas flow: 0.9 Lmin⁻¹
- Meinhard nebulizer (for LREEs, Light REEs) and a Cetac Tech. U-6000 AT+ Ultrasonic Nebulizer, USN (for HREEs, Heavy REEs).
- Sampling Interface:
 - sampling cone: Ni, 1.1 mm diameter
 - skimmer cone: Ni, 0.8 mm diameter
 - accelerator cone: Ni, 0.8 mm diameter
 - space between cones: 8 mm
- Analyzer: Balzers QMS 511 quadrupole mass analyzer.
 - rod diameter: 16 mm
 - rod separation: 21.16 mm
 - rod length: 300 mm
- Detector: electron multiplier
- Scan Parameters:
 - Channels per a.m.u: 16
 - Scans: 4
 - Passes per scan: 8
 - Dwell time: 16ms
- Measured Isotopes: ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴¹Pr, ¹⁴³Nd, ¹⁴⁴Nd, ¹⁴⁶Nd, ¹⁴⁷Sm, ¹⁵¹Eu, ¹⁵³Eu, ¹⁶⁰Gd, ¹⁵⁹Tb, ¹⁶⁴Dy, ¹⁶⁵Ho, ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁷Er, ¹⁶⁹Tm, ¹⁷⁶Yb and ¹⁷⁵Lu.
- Indium was used as internal standard.



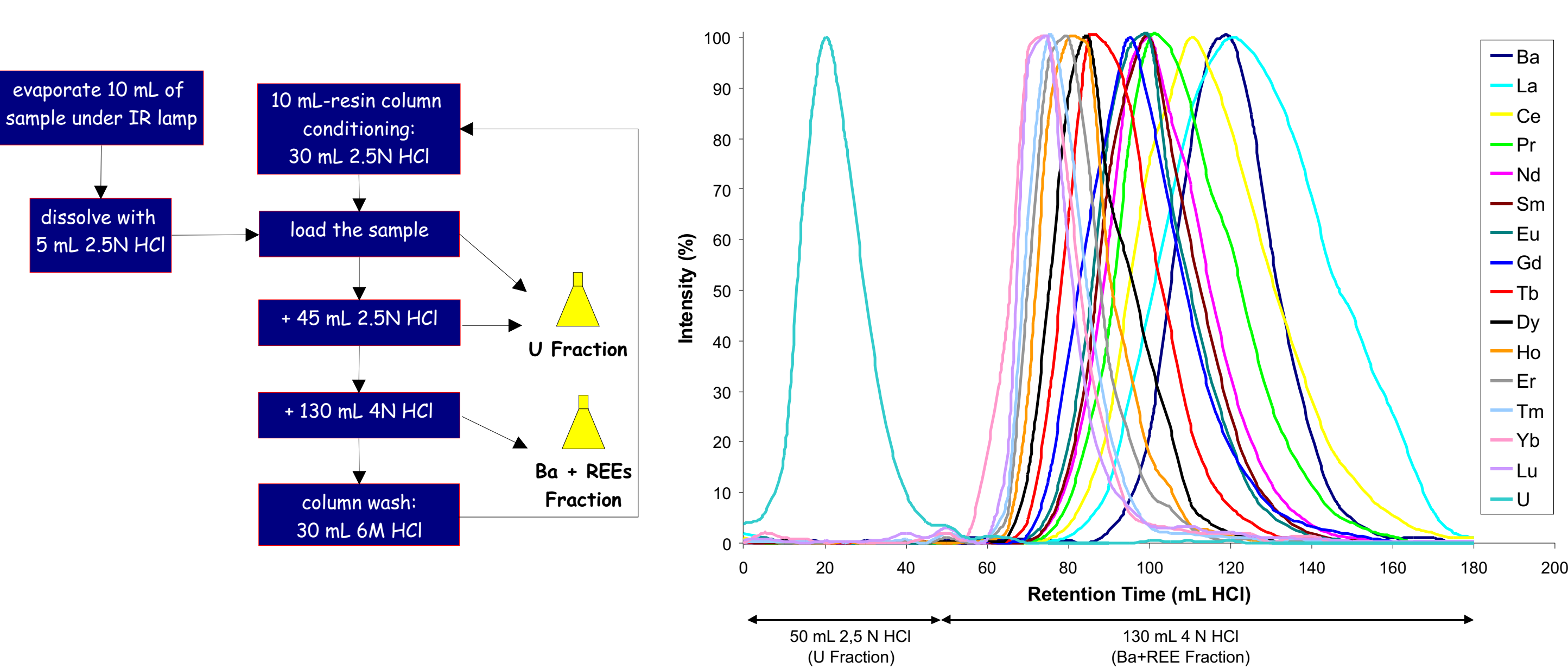
CATION EXCHANGE CHROMATOGRAPHY



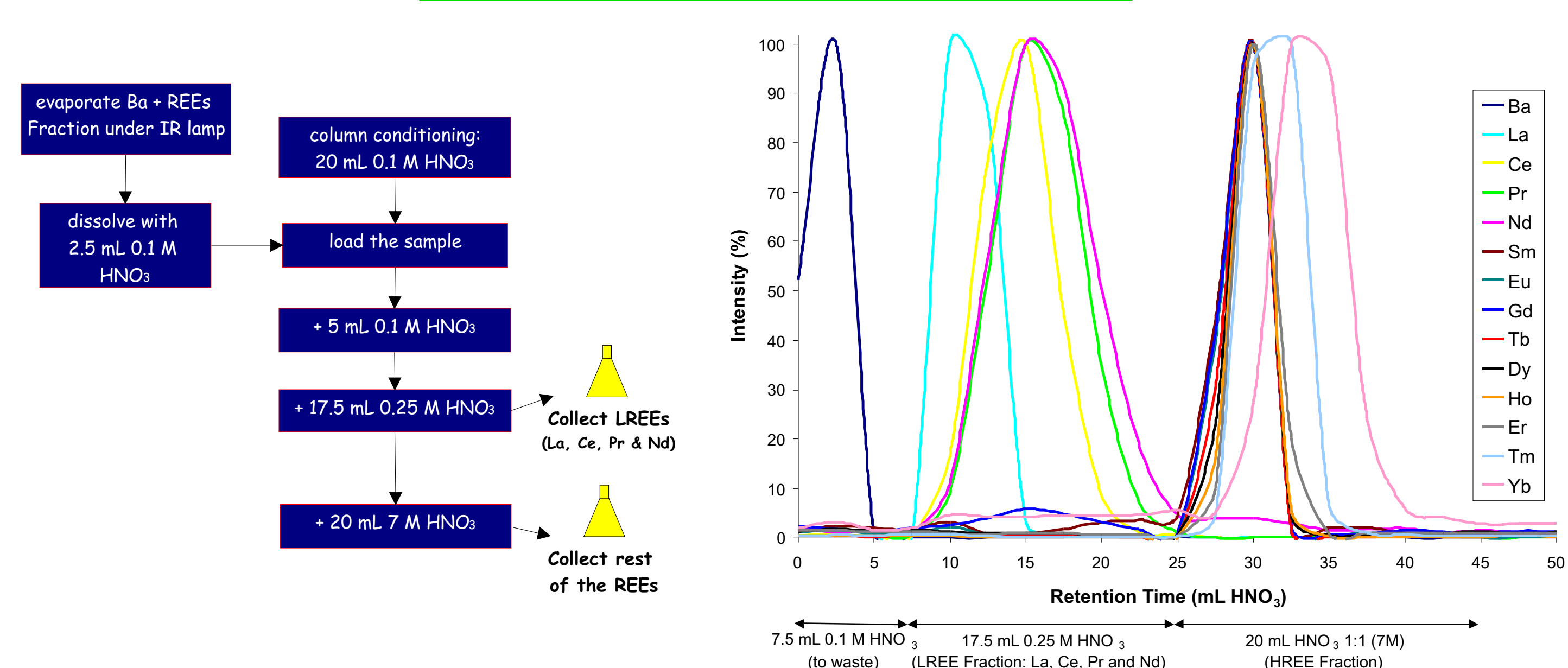
LANTHANIDES SEPARATION



CATION EXCHANGE CHROMATOGRAPHY PROCEDURE (Dowex AG 50W-X8 Resin, 100-200 mesh)



LANTHANIDES SEPARATION PROCEDURE (Eichrom Ln Resin Columns)

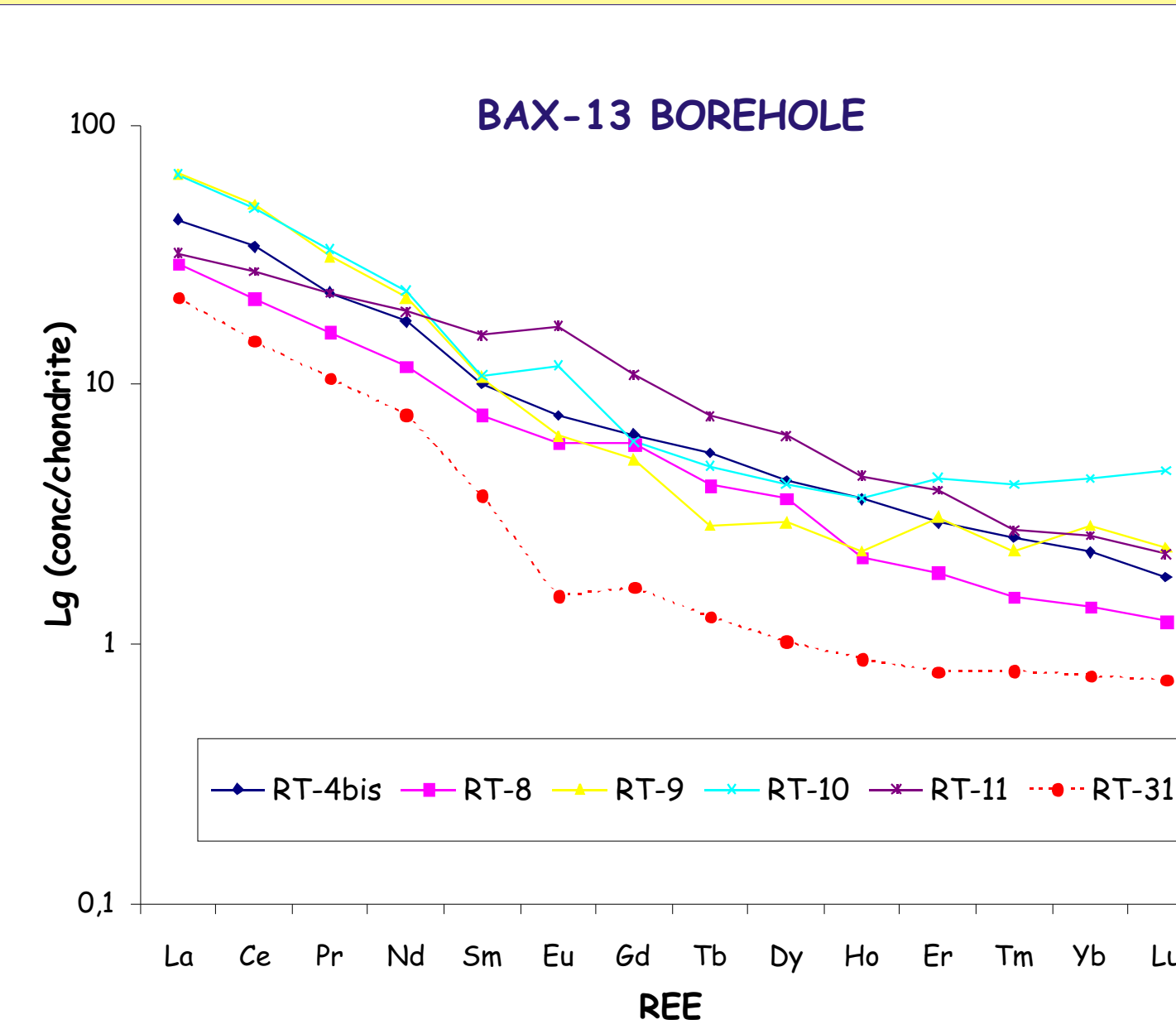
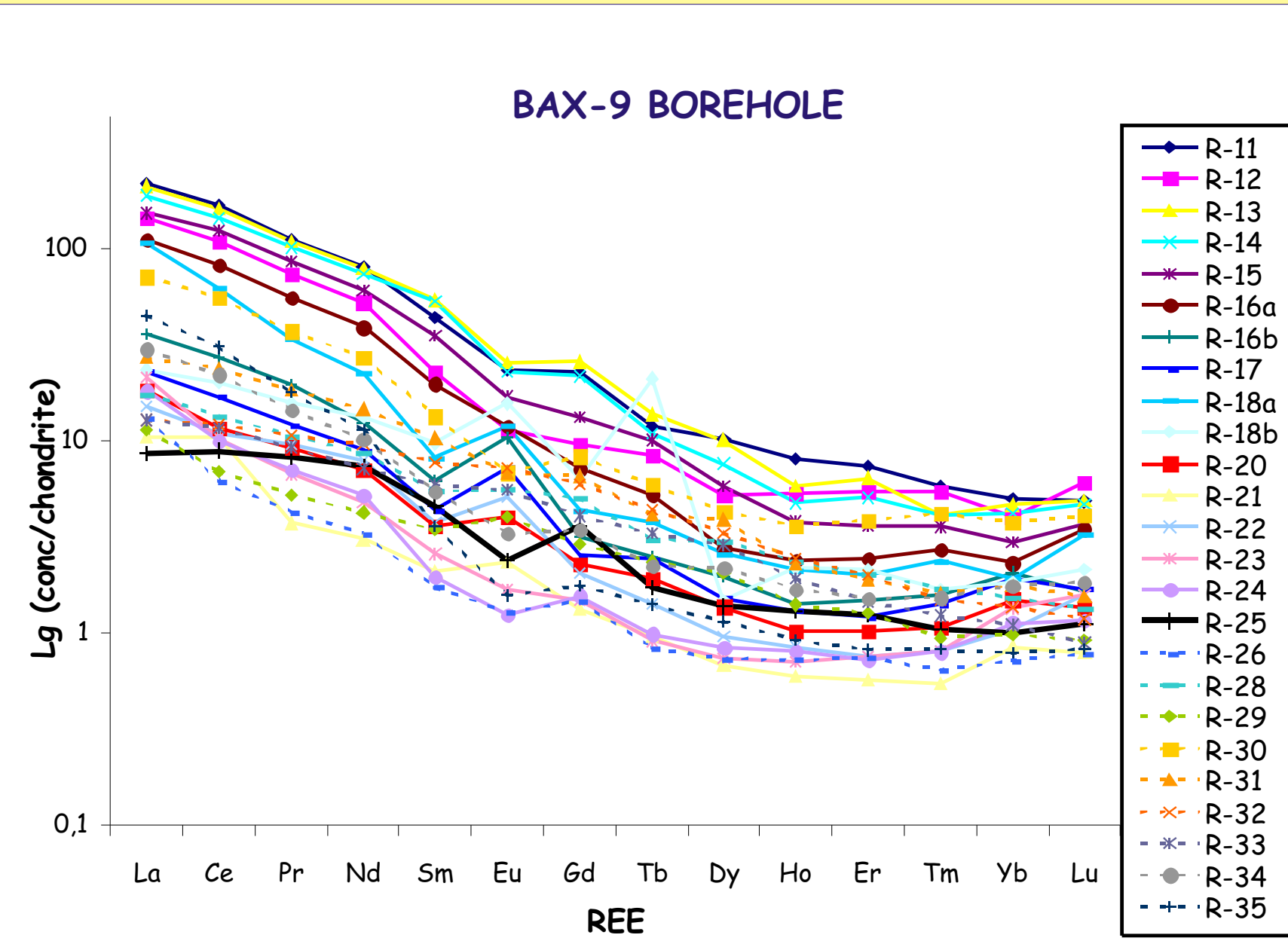
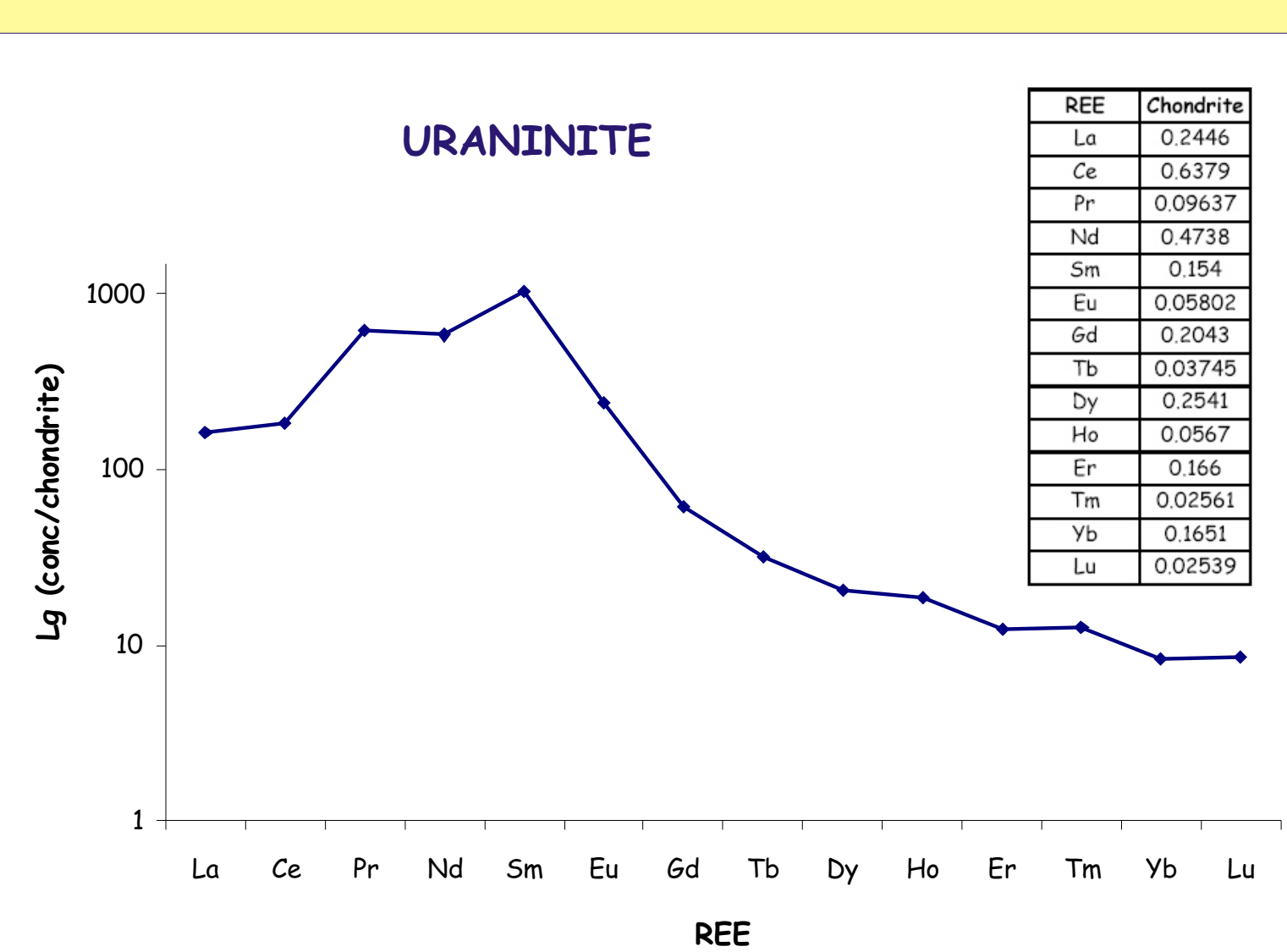
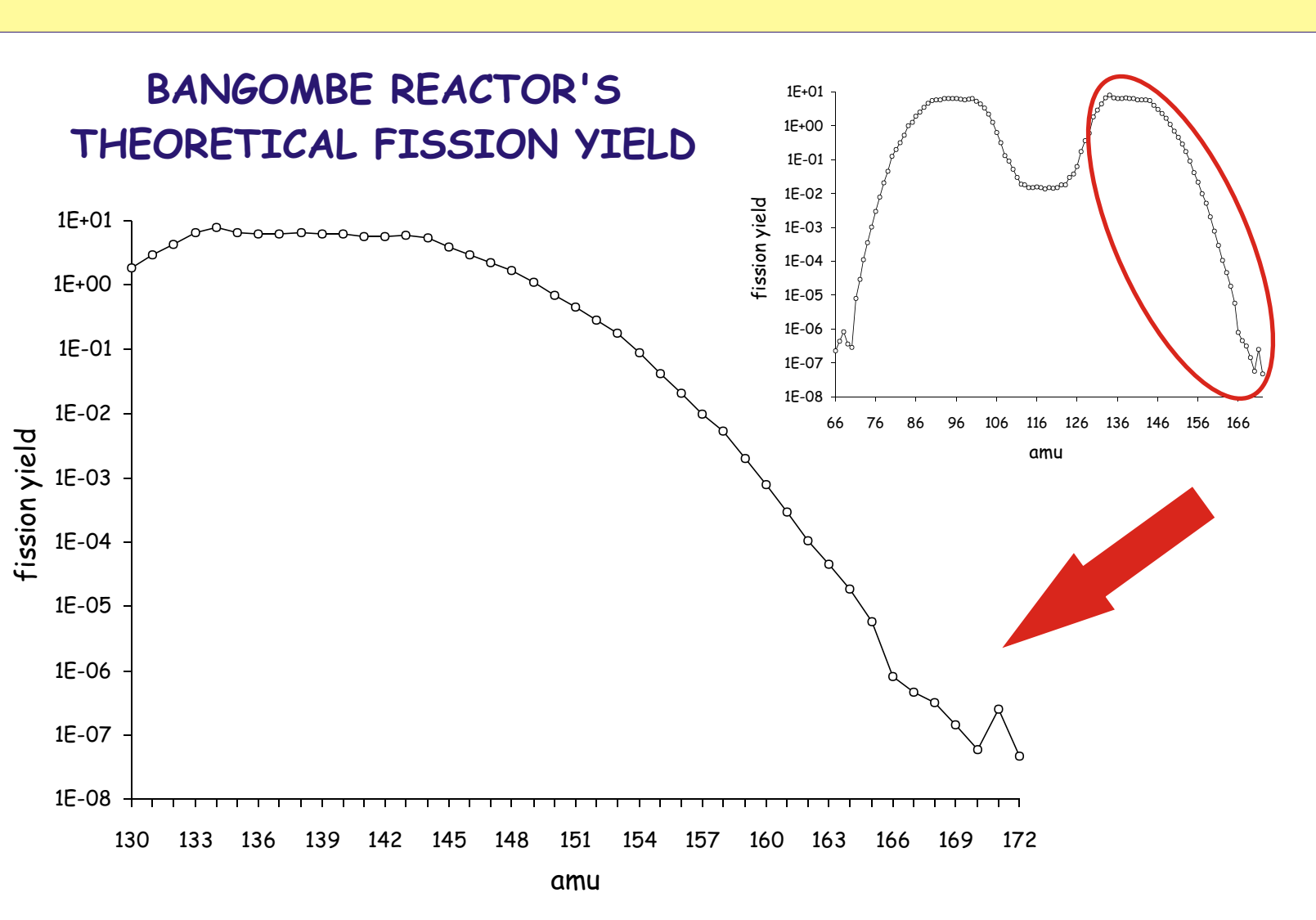


RESULTS AND CONCLUSIONS

URANINITE (reactor zone)													
Depth (m)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
12	39.40	116.95	59.35	276.10	159.74	13.76	12.44	1.18	5.21	1.05	2.05	0.33	1.38

BAX-9 BOREHOLE (7m far from the reactor zone)													
Depth (m)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
R-11	7.10-7.20	52.45	105.38	10.64	37.46	6.72	1.36	4.63	0.45	2.61	0.46	1.22	0.15
R-12	7.20-7.35	35.06	69.33	7.01	24.76	3.47	0.66	1.95	0.31	1.32	0.30	0.91	0.14
R-13	7.40-7.70	51.06	102.30	10.42	36.93	8.27	1.46	5.23	0.51	2.56	0.33	1.06	0.11
R-14	8.50-8.68	45.92	90.47	9.69	34.54	8.10	1.32	4.40	0.41	1.93	0.27	0.84	0.11
R-15	8.80-9.09	37.17	78.08	8.25	28.40	5.42	0.98	2.71	0.38	1.47	0.22	0.60	0.09
R-16a	9.29-9.35	27.03	51.96	5.34	18.32	3.03	0.69	1.46	0.20	0.70	0.14	0.40	0.07
R-16b	9.61-9.71	8.72	17.25	1.89	5.92	0.96	0.60	0.65	0.09	0.50	0.08	0.25	0.04
R-17	9.80-9.92	5.57	10.76	1.16	4.23	0.67	0.42	0.52	0.09	0.39	0.07	0.20	0.04
R-18a	10.10-10.22	26.02	39.59	3.23	10.60	1.26	0.69	0.89	0.14	0.65	0.12	0.33	0.06
R-18b	10.22-10.60	5.73	12.63	1.52	6.31	1.49	0.90	1.30	0.79	0.38	0.12	0.36	0.04
R-20	10.60-10.66	4.47	7.38	0.89	3.33	0.56	0.23	0.46	0.07	0.35	0.06	0.17	0.03
R-21	10.70-10.76	2.56	6.67	0.36	1.46	0.32	0.14	0.27	0.04	0.17	0.03	0.09	0.01
R-22	10.76-10.84	3.68	6.98	0.92	3.76	0.57	0.29	0.42	0.05	0.25	0.05	0.13	0.02
R-23	10.84-10.94	5.20	6.55	0.65	2.28	0.40	0.10	0.30	0.03	0.19	0.04	0.13	0.02
R-24	11.60-11.70	4.42	6.40	0.68	2.46	0.30	0.07	0.32	0.04	0.21	0.05	0.12	0.02
R-25	12.08-12.18	2.10	5.65	0.80	3.47	0.71	0.14	0.73	0.07	0.35	0.07	0.21	0.03
R-26	13.20-13.30	3.21	3.93	0.41	1.56	0.27	0.07	0.30	0.03	0.19	0.04	0.12	0.02
R-28	14.84-14.94	4.26	8.54	1.02	4.11	0.84	0.32	1.02	0.12	0.76	0.13	0.34	0.04
R-29	15.75-15.85	2.78	4.38	0.50	2.01	0.53	0.23	0.59	0.09	0.53	0.08	0.21	0.02
R-30	17.08-17.22	17.35	35.04	3.56	12.84	2.05	0.40	1.69	0.22	1.09	0.20	0.64	0.10
R-31	18.07-18.16	6.57	15.19	1.77	6.91	1.58	0.39	1.34	0.15	0.98	0.13	0.32	0.04
R-32	18.73-18.82	3.13	7.73	1.03	4.90	1.18	0.42	1.22	0.16	0.84	0.14	0.33	0.04
R-33	18.90-19.01	3.13	7.39	0.89	3.39	0.91	0.32	0.83	0.12	0.73	0.11	0.24	0.03
R-34	19.34-19.42	7.26	13.98	1.39	4.79	0.84	0.19	0.70	0.08	0.55	0.10	0.25	0.04
R-35	20.32-20.42	10.89	19.46	1.72	5.35	0.56	0.09	0.36	0.05	0.29	0.05	0.14	0.02

BAX-13 BOREHOLE (25m far from the reactor zone)													
Depth (m)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
RT-4bis	6.04-6.13	10.61	21.73	2.19	8.31	1.55	0.44	1.32	0.20	1.09	0.21	0.49	0.07
RT-8	8.86-9.05	7.17	13.74	1.54	5.58	1.18	0.34	1.21	0.15	0.93	0.12	0.31	0.04
RT-9	9.05-9.15	15.91	31.44	3.01	10.22	1.64	0.37	1.05	0.11	0.75	0.13	0.31	0.04
RT-10	9.15-9.27	15.78	30.70	3.20	10.92	1.68	0.69	1.23	0.18	1.06	0.21	0.72	0.11
RT-11	9.32-9.37	7.88	17.43	2.17	9.07	2.39	0.98	2.22	0.28	1.61	0.25	0.65	0.07
RT-31	25.15-25.24	5.32	9.42	1.03	3.65	0.57	0.09	0.34	0.05	0.26	0.05	0.13	0.02



- Due to the similar chemical properties of the Lanthanides, the separation of this group requires several steps.
- The results show that fissiogenic REEs have been produced in the Uraninite (source term).
- They have not been detected significant amounts of fissiogenic REEs in the samples near and far away from the reactor zone.
- All the REEs present a similar behaviour except Europium, due to their different redox properties, and due to the filliosilicates present in the samples, that can produce the retention of the Eu²⁺.

REFERENCES

1. N.A. Chapman, J.A.T. Smellie. Chem. Geol. 55, 167 (1986)
2. D. Aubert, P. Stille, A. Probst, F. Gautier-Lafaye, L. Pourcelot, M. Del Nero. Geochim. et Cosmochim. Acta 66, 3339 (2002)
3. F. Gauthier-Lafaye, P.L. Blanc, J. Bruno, L. Griffault, E. Ledoux, D. Louvat, V. Michaud, M. Montoto, V. Oversby, L. Pérez del Villar, J. Smellie. Nature 387, 337 (1997)
4. C. Hernández, M. Fernández, A.J. Quejido, L. Pérez del Villar, A. Gajate and V. Aceña. XXXIII Colloquium Spectroscopicum Internationale. Granada, 7-12 September 2003.

SI-TRACEABLE ANALYSIS OF TOTAL TIN IN A FLY ASH MATERIAL BY ISOTOPE DILUTION-THERMAL IONISATION MASS SPECTROMETRY

C. Hernández, M. Fernández, A.J. Quejido, D.M. Sánchez, R. Morante and R. Martín
Mass Spectrometry and Geochemical Applications Unit. Chemistry Division. Department of Technology. CIEMAT
Avda. Complutense, 22. 28040 - Madrid (SPAIN); carolina.hernandez@ciemat.es

Main source of tin emissions to the atmosphere is the particulate material from industrial processes, waste incineration and coal-burning power plants¹. Determination of tin **SI-traceable values** in fly ashes is required due to the lack of *certified reference materials (CRMs)* to evaluate the suitability of the analytical methods.

Isotope Dilution Mass Spectrometry (IDMS) is considered a *primary method*, and does not require the use of *CRMs* nor external calibration to determine, with a good accuracy and precision, the amount of substance present in a sample.^{2,3} **Thermal Ionisation Mass Spectrometry (TIMS)** provides high precision in isotope ratio measurements and has been widely used in *IDMS* analysis. However, few *TIMS* procedures for Sn isotope analysis have been described because of its high ionization potential (7.342 eV)⁴.

In this communication, total tin concentration in a fly ash has been determined. The proposed method includes a silica gel/phosphoric acid technique for tin thermal ionization activation and a strict heating protocol in isotope ratio measurements. Tin extraction was performed in acid media conditions and, due to the complex matrix of this material, a two-step purification method was required prior *IDMS* analysis. A spike solution was prepared from ¹¹²Sn-enriched metal and quantified by **reverse Isotope Dilution (reverse-ID)** analysis.

ISOTOPE DILUTION MAIN EQUATIONS AND GENERAL SCHEME

According to general *IDMS* equation⁵,

$$\frac{N_{Sp}}{N_S} \frac{R_S}{R_B} \frac{R_B}{R_{Sp}} \frac{R_{iSp}}{R_{iS}}$$

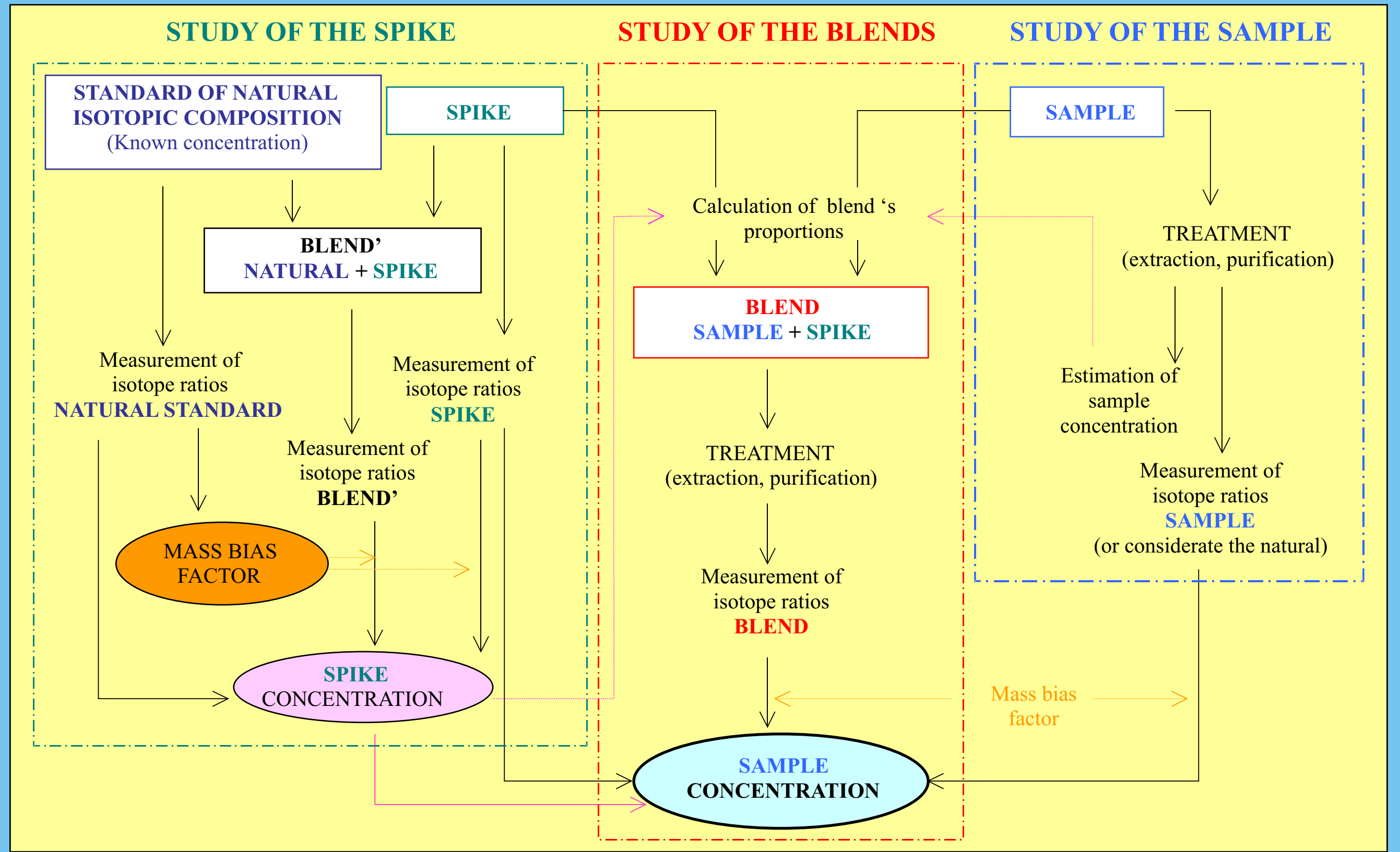
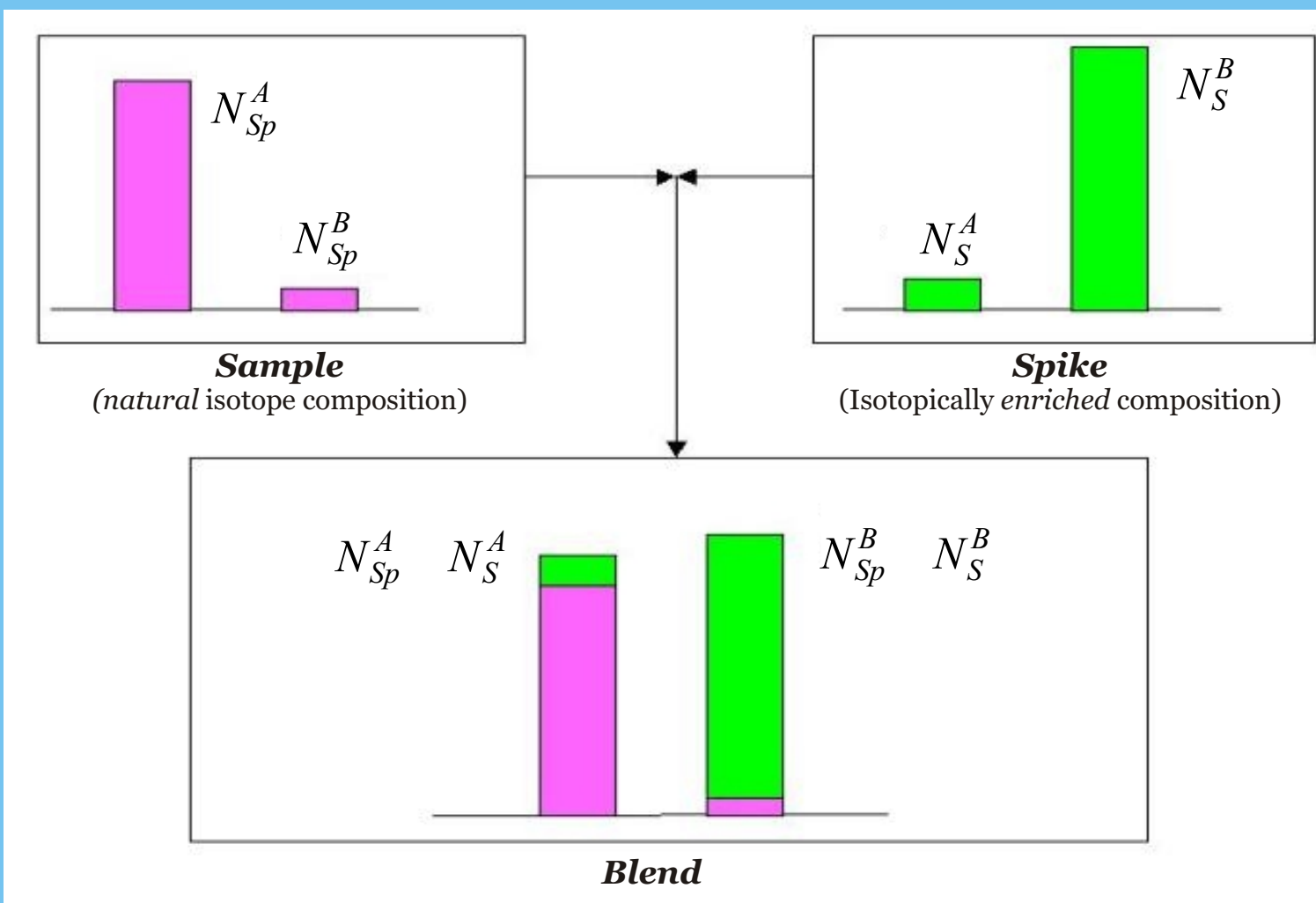
where N_{Sp} and N_S are the number of moles of a poly-isotopic element in the sample and in the spike, respectively; R_{Sp} , R_S and R_B the isotope abundance ratio in sample, spike and blend; and *terms* the correction factors; the concentration of the element in the sample C_{Sp} can be determined by measuring R_B , as all other parameters in the following equation are known:

$$C_{Sp} \frac{C_S^B \cdot w_S}{w_{Sp}} \frac{(1 - R_B \cdot F \cdot R_S)}{(R_B \cdot F \cdot Ab_N^A - Ab_N^B)}$$

where w_{Sp} and w_S are the weigh of sample and spike in the blend; Ab_N^A and Ab_N^B the natural isotope abundances; F the mass bias factor (determined measuring a natural standard); and C_S^B the concentration of the most abundant isotope in the spike, previously calculated by *reverse-ID*:

$$C_S^B \frac{C_N \cdot w_N (Ab_N^B - R_B' \cdot F \cdot Ab_N^A)}{w_S (R_B' \cdot F \cdot R_S - 1)}$$

where w_N and w_S are the weigh of the natural standard and spike in the *new* blend natural standard-spike; C_N the concentration of the natural standard; and R_B' the isotope abundance ratio in the *new* blend.



EXPERIMENTAL

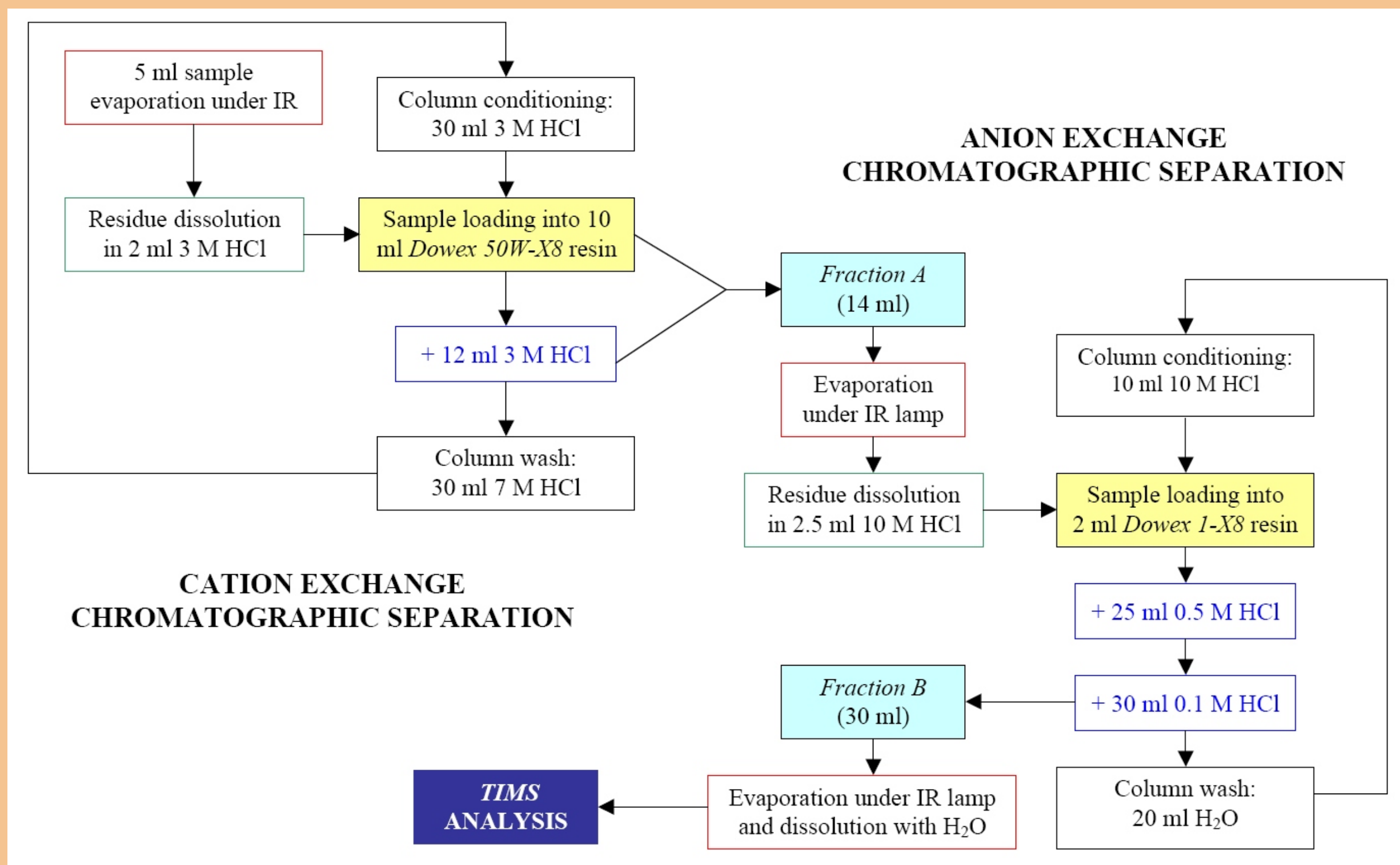
SAMPLE DESCRIPTION

A candidate reference fly ash (CW6), supplied by the *EC Joint Research Centre* (Ispra, Italy), was collected prior the outlet of a city garbage incinerator (Milan, Italy). The material was dried at room temperature, milled, grounded under 90 μm, homogenised and finally bottled.

EXTRACTION PROCEDURE

- 0.1 g fly ash sample were mixed with 15 ml 4.5 N HCl.
- After a 25 min ultrasound exposure time and manual shaking every 5 min, the obtained solution was centrifuged at 5000 rpm for 5 min.
- Liquid phase was separated from the solid residue. This residue was washed 3 times with 2 ml 4.5 N HCl.
- Washing solutions were transferred with the obtained acid leachate and diluted to 25 ml with 4.5 N HCl.

TWO-STEPS CROMATOGRAPHIC SEPARATION PROCEDURE



SAMPLE TREATMENT PRIOR TIMS ANALYSIS

Sn NATURAL isotopic composition solution	None
¹¹² Sn-enriched solution (SPIKE)	2 mg spike in 5 ml HCl until dissolution and dilution with water up to 15 ml final volume
BLEND' (natural + spike)	(0.10 g natural + 0.23 g spike)
BLEND (sample + spike)	(0.10 g sample + 0.20 g spike) Extraction Two-steps chromatographic separation

SAMPLE DEPOSITION ON RHENIUM SINGLE FILAMENT

REACTIVE	CONDITIONS	TIME
5 1 Silica gel	under IR lamp, at 1 A	5 min
5 1 Sample	under IR lamp, at 1 A	until dryness
< 5 10.75 N H3PO4	under IR lamp, at 1.4 A	5 min
-	under IR lamp, increase of intensity till white fumes	until white fumes disappear
-	increase of intensity till faint red glow	-

TIMS OPERATING CONDITIONS

Method of Ionisation	Positive Ions (PTIMS)
Source slit opening	7.10 ⁻³ inch
Collector slit opening	40.10 ⁻³ inch
Accelerating voltage	9780 V
Ion source pressure	< 5.10 ⁻⁷ torr
Analyser tube pressure	< 4.10 ⁻⁸ torr
¹¹² Sn magnetic field	5052 G (approx.)
¹²⁰ Sn magnetic field	5229 G (approx.)

TIMS HEATING PROTOCOL

TIME (min)	PROCEDURE
0	Filament current is set at 0.50 A. After 2 minutes, the intensity is increased to 1.0 A.
4	1.25 A. Current is increased 0.25 A every 2 minutes. Signal intensity is about 30 mV.
12	2.1 A. Current is increased 0.10 A every 2 minutes. Signal intensity grows with each increase. Signal focusing and peaks search (magnetic fields).
22	Data-taking begins at 2.6 A with a 600-700 mV (6-7.10 ⁻¹² A) tin grid signal.

RESULTS

STUDY OF THE SAMPLE

TIN CONCENTRATION ESTIMATION

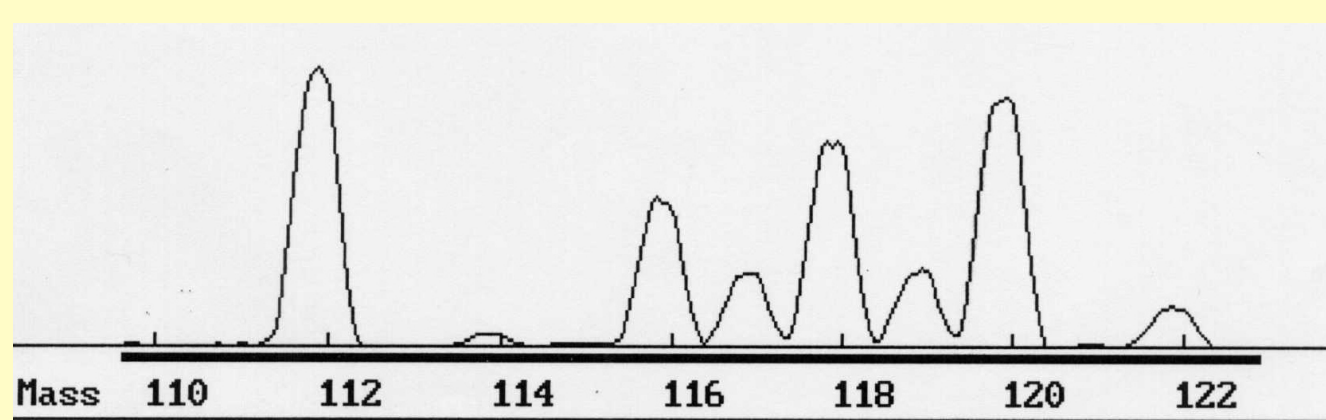
Tin concentration in CW6 fly ash was estimated using *ICP-MS* and following the same extraction procedure described above.

$$Sn \text{ estimated conc.} \sim 1.2 \text{ mg.g}^{-1} \sim 10 \text{ mol.g}^{-1}$$

ICP-MS OPERATING CONDITIONS

Incident Power	1300 W
Reflected Power	< 5 W
Argon coolant gas flow	15 l.min ⁻¹
Argon auxiliary gas flow	1.2 l.min ⁻¹
Argon nebuliser gas flow	0.80 l.min ⁻¹
Sample flow	1 ml.min ⁻¹
Nebuliser chamber temperature	5 °C
Channels per a.m.u	18
Scans	6
Passes per scan	8
Dwell time	16 ms
Internal standard	In

STUDY OF THE BLENDS



ISOTOPE DILUTION METHOD

112/120 Isotope Ratio Blend 1	112/120 Isotope Ratio Blend 2
0.738 (0.013)	0.7400 (0.0067)
0.756 (0.025)	0.721 (0.040)
0.742 (0.043)	0.756 (0.039)

Sn conc.(mol.g ⁻¹) Blend 1	Sn conc.(mol.g ⁻¹) Blend 2
10.21 (0.41)	10.48 (0.38)
9.96 (0.48)	10.77 (0.70)
10.15 (0.68)	10.25 (0.64)
Average 10.11 (0.55)	10.50 (0.64)

$$CW6 \text{ Sn conc.} = 10.3 (1.3) \text{ mol.g}^{-1} = 1.22 (0.16) \text{ mg.g}^{-1}$$

STUDY OF THE SPIKE

MASS BIAS FACTOR

Natural 112/120 isotope ratio of a tin standard solution of 1000 (3) g.ml⁻¹.

Natural ¹¹² Sn/ ¹²⁰ Sn Isotope Ratio	0.02977 (0.00032)
Measured natural ¹¹² Sn/ ¹²⁰ Sn Isotope Ratio	
Measurement 1	0.02903 (0.00016)
Measurement 2	0.02812 (0.00013)
Measurement 3	0.02778 (0.00017)
Measurement 4	0.02777 (0.00023)
Average	0.02818 (0.00062)
Mass bias factor = 1.057 (0.025)	

SPIKE ISOTOPE RATIO MEASUREMENT

¹¹²Sn/¹²⁰Sn isotope ratio in spike solution was measured per triplicate, obtaining the following final value:

$$\text{Average } ^{112}\text{Sn}/^{120}\text{Sn Isotope Ratio} = 0.0000669 (0.0000083)$$

REVERSE ISOTOPE DILUTION METHOD

Isotope Ratio Blend '1	Isotope Ratio Blend '2	Isotope Ratio Blend '3
1.0433 (0.0031)	1.0417 (0.0063)	1.0421 (0.0053)
1.0384 (0.0063)	1.0328 (0.0031)	1.0366 (0.0043)
1.0408 (0.0084)	1.0300 (0.0048)	1.0278 (0.0033)
Average 1.0409 (0.0068)	1.0348 (0.0078)	1.0355 (0.0085)
Average ¹¹² Sn/ ¹²⁰ Sn Isotope Ratio = 1.0371 (0.0084)		

Spike Sn concentration was calculated following the above *reverse-ID* equation and the *Spreadsheet Method* for uncertainty calculation developed by Kragten⁶ ($k = 2$).

$$\text{Spike Sn conc.} = 1.307 (0.068) \text{ mol.g}^{-1} = 155.2 (8.1) \text{ g.g}^{-1}$$

CONCLUSIONS

- A complete method for total tin determination in a fly ash material using Isotope Dilution-Thermal Ionisation Mass Spectrometry (*ID-TIMS*) has been developed and applied to a candidate reference fly ash.
- Obtained results for the two sample-spike blends are comparable, both value and uncertainty. A good reproducibility is also observed between measurements.
- This method can be used to validate more routine methodologies applied to tin determination in this kind of materials.
- Although isotope dilution fundamentals are perfectly known and defined, its execution as a primary method requires a careful and complex development of all of its stages, and a complete study of the uncertainty of the process.

REFERENCES

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). "Toxicological Profile for Tin". U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta (2003).
2. P. De Bièvre. *Fresenius J. Anal. Chem.* 350, 277 (1994).
3. I. Papadakis, P.D.P. Taylor, P. De Bièvre. *Anal. Chim. Acta* 346, 17 (1997).
4. R.C. Weast. "Handbook of Chemistry and Physics". CRC Press Inc., Cleveland (1975).
5. P. De Bièvre. *Anal. Proceedings* 30, 328 (1993).
6. J. Kragten. *Analyst* 119, 2161 (1994).

DISTRIBUTION OF RARE EARTH ELEMENTS IN FARMING SOILS BY THE APPLICATION OF A SEQUENTIAL EXTRACTION PROCEDURE AND STATISTICAL MULTIVARIATE ANALYSIS

Carolina Hernández, Estefanía Conde, Isabel Higuera, Marta Fernández, Dolores M. Sánchez, Alberto J. Quejido
Mass Spectrometry and Geochemical Applications Unit. Chemistry Division. CIEMAT
Avda. Complutense, 22. 28040 - Madrid (SPAIN); carolina.hernandez@ciemat.es

Rare Earth Elements (REEs) have been successfully used as tracers in soil erosion studies mainly due to its strong binding to soil particles or aggregates, its high analytical sensitivity, low concentration in soils, low plant uptake and for being environmentally benign^{1,2}.

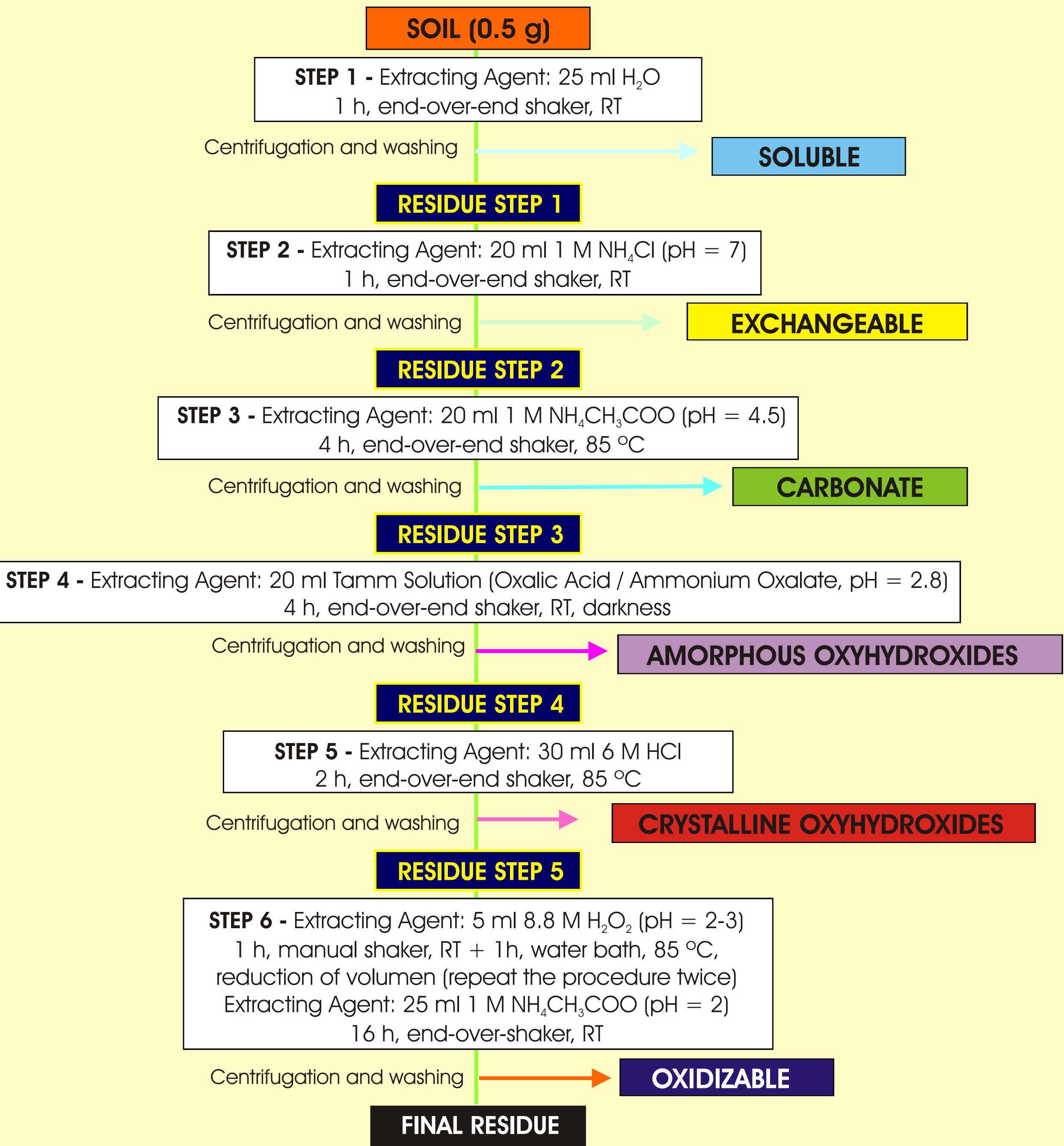
In order to establish the most suitable tracer to be used and the proper conditions in which this tracer should be added, a previous study of the chemical characteristics of the soils must be performed.

The application of Sequential Extraction Procedures (SEP) may give information about availability and toxicity of the soils, as well as to establish relations or associations among the studied elements and the chemical and mineralogical characteristics of the soil samples.

The obtained results after the application of a seven-step SEP³, developed at CIEMAT, to farming soils from the south of Spain involved in erosion studies, are presented and discussed. Statistical multivariate analysis (cluster analysis) of the data was performed using the Statgraphics statistical software. Only those relevant elements detected in the leachates were statistically analysed.



CIEMAT SEQUENTIAL EXTRACTION PROCEDURE



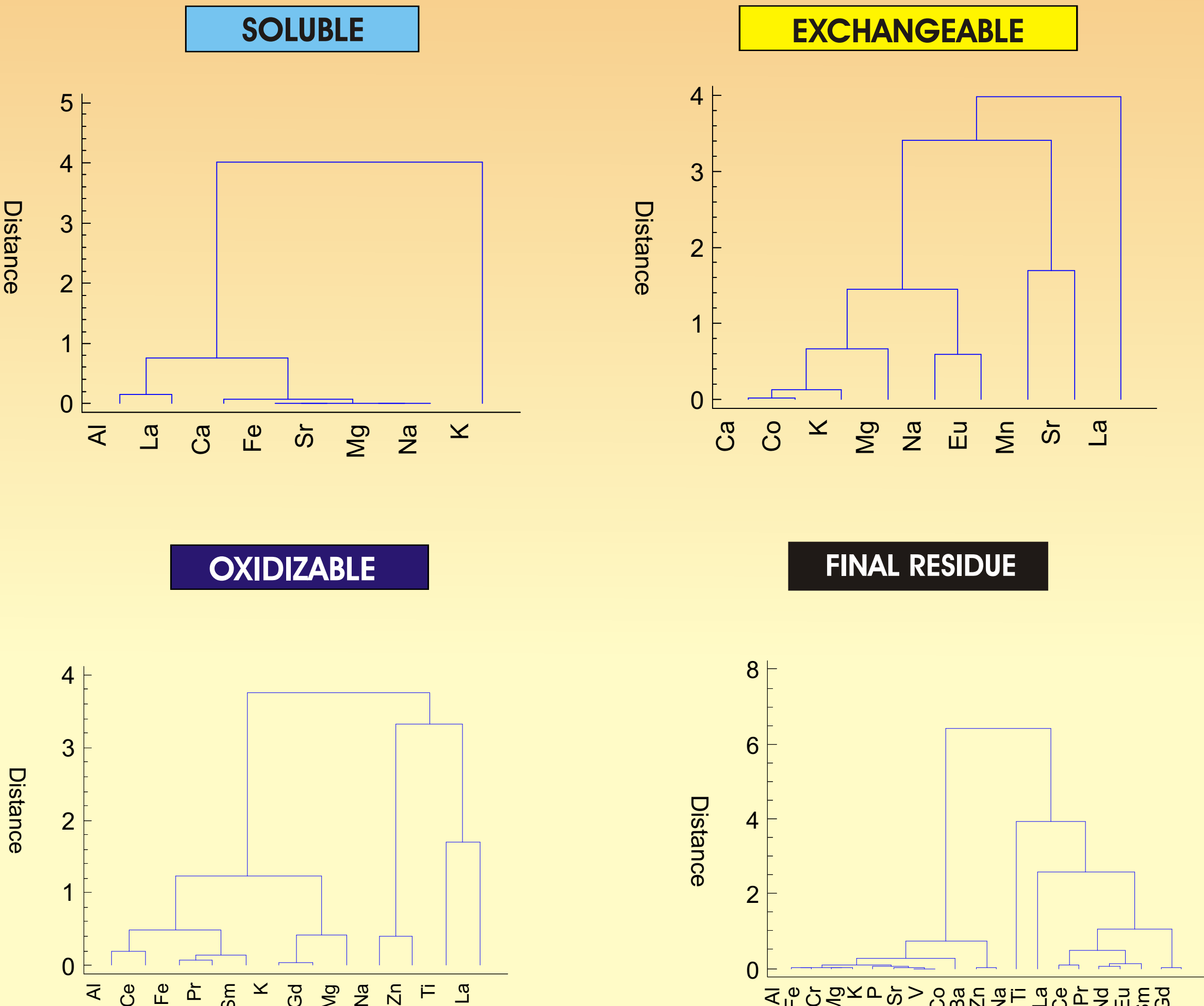
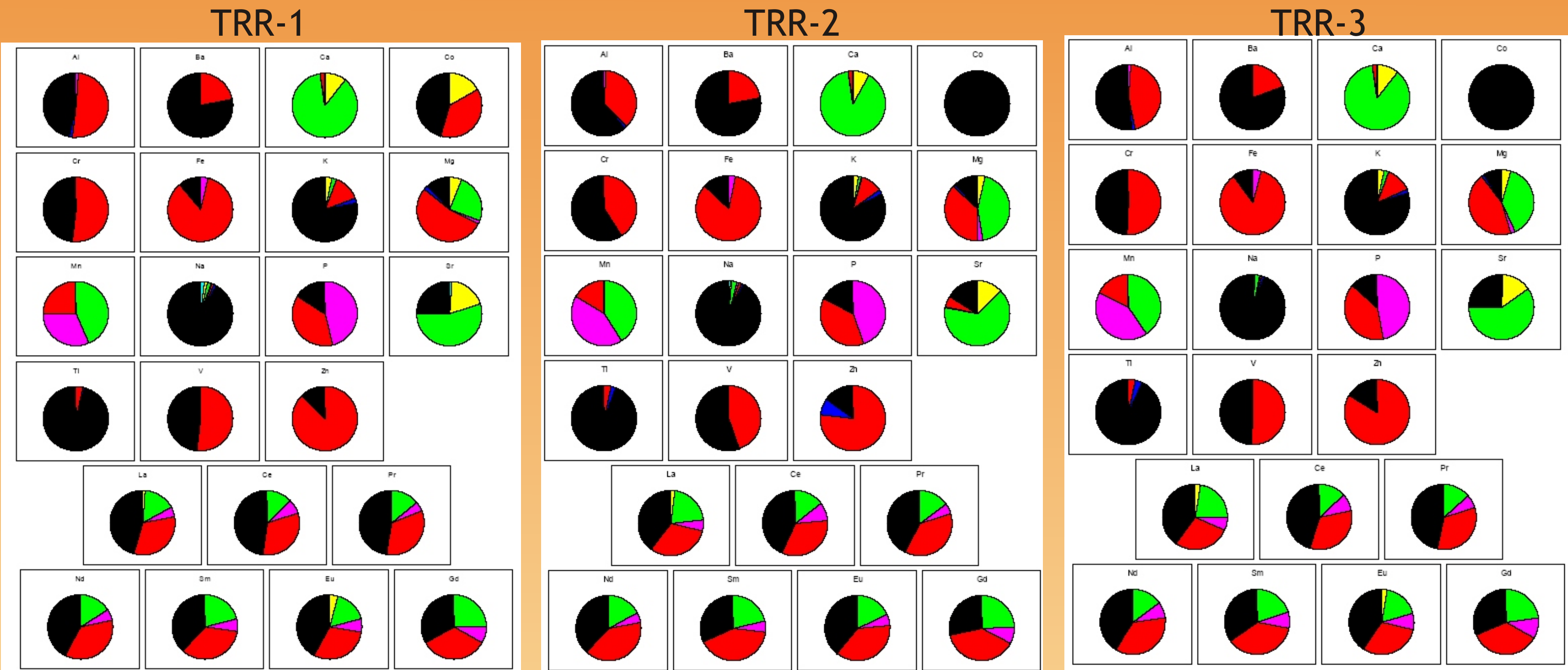
EXPERIMENTAL

- Application of the CIEMAT-SEP to 0.5 g of each soil sample.
- Digestion of the final residue (and the total soil) with HF/aqua regia on a PTFE closed vessel, 90 °C, 16 h + HClO₄, evaporation under IR lamp till white fumes + HNO₃, 80 °C, until clear solution + H₂O till 50 ml final volume.
- Analysis of mayor and trace elements were performed using a Jobin Ivon ICP-AES using Yttrium as internal standard.
- REEs were measured using a Finigan Mat SOLA quadrupol ICP-MS, using Indium as internal standard.

RESULTS

	Al ₂ O ₃ (%)	Ba (ppm)	CaO (%)	Ce (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Fe ₂ O ₃ (%)	La (ppm)	MgO (%)	MnO (%)	Ni (ppm)	P ₂ O ₅ (%)	Sr (ppm)	TiO ₂ (%)	V (ppm)	Y (ppm)	Zn (ppm)	Zr (ppm)	K ₂ O (%)	Li (ppm)	Na ₂ O (%)
TRR-1	9,9	257	11,2	32	23	54	23	3,6	27	1,8	0,07	19	0,16	163	0,59	60	15	46	75	1,85	28	0,39
TRR-2	8,6	246	13,1	28	23	51	30	3,1	26	2	0,14	20	0,16	241	0,49	58	14	47	73	1,93	30	0,44
TRR-3	7,7	253	10,3	28	21	45	25	2,9	24	1,6	0,07	18	0,16	158	0,57	52	14	41	86	1,72	25	0,52

Obtained results for the total soil samples (above) and after the application of the CIEMAT-SEP (below):



- **SOLUBLE FRACTION:** Alkaline and alkaline-earth elements are the main constituents in this fraction. The presence of potassium could be due to external contributions (fertilizers). Lanthanum is the only REE which appears, but its concentration is negligible.
- **EXCHANGEABLE FRACTION:** Slightly defined groups. Calcium and in less extent Mg, Sr, K and Na, are the lixiviated elements in this step. The presence of europium is due to its divalent oxidation state.
- **CARBONATE FRACTION:** About 90 % of calcium is extracted in this fraction (calcite). Important amounts of REEs (25 % Gd, 20 % La and Sm, and 15 % of the rest) as well as Mg, Mn, K and Sr are also found.
- **AMORPHOUS-OXYHYDROXIDE FRACTION:** Presence of REEs (except cerium) associated to the dissolution of amorphous oxyhydroxides of Al and Fe. Extraction of Mg, Mn, Na and Ce due to the dissolution of phosphates.
- **CRYSTALLINE-OXYHYDROXIDE FRACTION:** The use of 6 M HCl promotes the dissolution of crystalline Fe oxy-hydroxides and some clayey materials (indicated by the presence of significant amounts of Al and Mg). In this step about 30 - 40 % of the REEs are extracted.
- **OXIDIZABLE FRACTION:** Low amounts of elements are dissolved in this step, mainly Al, K, Mg, Fe and Ce. Possibly due to an insufficient washing in the previous step.
- **FINAL RESIDUE:** The composition of the final residue indicates that resistant aluminosilicates and accessory minerals (REEs included) have not been dissolved in the previous steps.

CONCLUSIONS

- A seven-step sequential extraction procedure developed at CIEMAT has been applied to farming soils.
- The poor contents of REEs found in the "soluble" and in the "exchangeable" fractions indicate that these elements are not easily available in the studied soils.
- REEs are extracted mainly in the "crystalline oxy-hydroxide" (30 - 40 %), "carbonate" (15 - 25 %) and "amorphous oxy-hydroxide" (5 - 10 %) fractions as well as in the final residue (30 - 50 %).
- In order to assess availability it is important to remark the difficulty of setting a universal SEP for any soil, as well as the need of knowing the main mineralogical and chemical characteristics of the soil samples.

REFERENCES

1. X.C. Zhang, M.A. Nearing, V.O. Polyakov, J.M. Friedrich. *Soil Sci. Am. J.* **67**, 279 (2003).
2. V.O. Polyakov, M.A. Nearing, M.J. Shipitalo. *Earth Surf. Proc. Land.* **29**, 1275 (2004).
3. L. Perez del Villar, A.J. Quejido, M.T. Crespo, M. Sanchez, J.S. Cozar, M.P. Galan, M. Fernandez-Diaz. *Trends Geochem.* **2**, 19 (2002).

